

**UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO**

**FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

**Departamento de Física de la Materia Condensada.**



**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES  
BASADAS EN  $\gamma$ -TiAl MEDIANTE MÉTODOS  
PULVIMETALÚRGICOS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR:**

**Miguel A. Lagos Gómez**

Bajo la dirección de los doctores:

José María San Juan Núñez, Iñigo Agote Beloki

**Leioa, 2014**





**UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO**  
**FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA



**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES  
BASADAS EN  $\gamma$ -TiAl MEDIANTE MÉTODOS  
PULVIMETALÚRGICOS**

**TESIS DOCTORAL**  
**MIGUEL A. LAGOS GÓMEZ**

Directores:

**Dr. D. José María San Juan Núñez**

Catedrático de Metalurgia Física

**Dr. D. Iñigo Agote Beloki**

Director de Proyecto en TECNALIA



Leioa, Febrero de 2014



# **INDICE**

AGRADECIMIENTOS .....	i
RESUMEN .....	iii
ACRÓNIMOS .....	iv
LISTA DE FIGURAS .....	v
LISTA DE TABLAS .....	xi
1.- CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.- .....	3
1.1.- CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES .....	5
1.1.1 Fases, composición y microestructura .....	5
1.1.2 Propiedades mecánicas.....	8
1.2.- MÉTODOS DE FABRICACIÓN .....	11
1.2.1 Métodos metalúrgicos.....	12
1.2.1.1 Obtención de lingotes .....	13
1.2.1.2 Procesos de conformado .....	14
1.2.2 Métodos pulvimetalúrgicos .....	16
1.2.2.1 Métodos de preparación del polvo .....	16
1.2.2.2 Consolidación del polvo .....	18
1.2.3 Post-tratamientos y mecanizado.....	29
1.3.- APLICACIONES .....	29
1.3.1 Aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales.....	29
1.3.2 Aplicaciones en automoción .....	33
2.- CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....	37
2.1.- MATERIAS PRIMAS .....	37
2.2.- MÉTODOS DE PROCESADO.....	42
2.2.1 Proceso de mezclado .....	42
2.2.2 Compactación en verde .....	43
2.2.3 Proceso de síntesis-compactación .....	45
2.2.3.1 SHS mediante ignición forzada (SHS-IF) .....	45
2.2.3.2 SHS mediante explosión térmica (SHS-ET) .....	51
2.2.3.3 SPS .....	53
2.2.3.4 Escalado del proceso de SPS.....	55
2.2.4 Post-tratamientos.....	57
2.2.4.1 Tratamientos térmicos.....	57

2.2.4.2	Prensado isostático en caliente (HIP)	58
2.3.-	PROCEDIMIENTOS DE CARACTERIZACIÓN	59
2.3.1	Densidad	59
2.3.2	Análisis químico	60
2.3.3	Análisis de fases	60
2.3.4	Microestructura	61
2.3.5	Propiedades mecánicas	62
2.3.5.1	Ensayo de tracción	62
2.3.5.2	Ensayo de fluencia	65
3.-	CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
3.1.-	ESTUDIO DEL PROCESO DE FABRICACIÓN	73
3.1.1	SHS mediante ignición forzada (SHS-IF)	73
3.1.1.1	Consideraciones termodinámicas	73
3.1.1.2	Ignición forzada sin compactación	75
3.1.1.3	SHS mediante ignición forzada con compactación	77
3.1.1.4	Optimización de los post-tratamientos	82
3.1.2	SHS mediante explosión térmica (SHS-ET)	85
3.1.2.1	Explosión térmica sin compactación	85
3.1.2.2	Explosión térmica con compactación	86
3.1.2.3	Optimización de los post-tratamientos	91
3.1.3	SPS	96
3.1.3.1	SPS con polvo prealeado (SPS-AL)	96
3.1.3.2	SPS con polvo elemental (SPS-EL)	110
3.1.3.3	Escalado del proceso de SPS	118
3.2.-	ESTUDIO COMPARATIVO	122
3.2.1	Densidad	122
3.2.2	Fases y microestructura	125
3.2.2.1	Fases cristalográficas	125
3.2.2.2	Microestructura	126
3.2.3	Análisis químico	132
3.2.4	Propiedades mecánicas	134
3.2.4.1	Tracción	134
3.2.4.2	Fluencia	147
4.-	CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES	159
5.-	ANEXOS	165

5.1.-	ANEXO1: OPTIMIZACIÓN CICLOS HIP, SHS-ET .....	165
5.2.-	ANEXO 2: ENSAYOS MECÁNICOS: .....	170
5.2.1	GEOMETRÍA PROBETAS DE ENSAYO .....	170
5.2.1.1	TRACCIÓN .....	170
5.2.1.2	FLUENCIA .....	172
5.2.2	RESULTADOS TRACCIÓN .....	173
5.2.3	RESULTADOS FLUENCIA .....	175
5.3.-	ANEXO 3: PUBLICACIONES REALIZADAS EN EL MARCO DE ESTA TESIS.....	176
6.-	REFERENCIAS.- .....	179



## ***AGRADECIMIENTOS***

---

En primer lugar, este trabajo no se podría haber llevado a cabo sin la guía y ayuda constante de los directores Iñigo Agote (TECNALIA) y José María San Juan (UPV-EHU), muchas gracias por vuestra paciencia y consejo.

Agradecer también a la Agencia Espacial Europea (ESA) la financiación y apoyo durante el proyecto HTICP (18955/05/NL/CP), que ha supuesto un importante pilar para parte de este trabajo. En concreto, destacar a Laurent Pambaguian por su ayuda en dicho proyecto, así como a la colaboración técnica de los centros tecnológicos ISMAN y QINETIQ.

También quiero resaltar la ayuda de la Universidad del País Vasco (UPV-EHU) y la Universidad Politécnica de Valencia en la caracterización microestructural de las muestras y en especial a Vicente y Angélica Amigó.

No puede faltar el agradecimiento a TECNALIA por permitirme realizar la tesis doctoral y por las facilidades a la hora de compaginar el trabajo del día a día con tareas específicas de la tesis.

Dentro de TECNALIA, me gustaría agradecer el apoyo de mis compañeros del área Aeroespacial y especialmente a la gente de “Cerámicos”. No os voy a citar uno a uno porque todos vosotros me habéis ayudado de una u otra forma durante estos años, tanto personal como profesionalmente. También me gustaría acordarme de componentes del departamento que ya no están como Ara, Serguei, Raúl, Igor, Leire Lorenz, Izaskun, Esther, Titou, etc.

Otros pilares fundamentales han sido los departamentos de Metalografía y Ensayos Mecánicos. No es fácil hacer una lista de agradecimientos, ya que a casi todos os he molestado unas cuantas veces durante la realización de este trabajo.

No me voy a olvidar de los que más me soportan: familia, amigos y sobre todo tú, Leiretxu.

A todos vosotros: Mila esker!





## ***RESUMEN***

---

En esta tesis doctoral se ha estudiado la obtención y caracterización de aleaciones basadas en  $\gamma$ -TiAl mediante varios métodos pulvimetalúrgicos no convencionales.

Las aleaciones basadas en  $\gamma$ -TiAl son muy interesantes para aplicaciones aeroespaciales debido a su bajo peso y a sus buenas propiedades mecánicas hasta 700-800 °C. Sin embargo, un gran inconveniente es la dificultad en la fabricación de estas aleaciones por métodos convencionales. En los métodos de fusión, suele existir variabilidad en las propiedades, debido generalmente a las segregaciones de composición que se producen en los lingotes. La pulvimetalurgia presenta una importante ventaja en cuanto al control de la composición.

En este trabajo se estudian tres rutas tecnológicas, dos basadas en la síntesis por combustión y otra basada en la sinterización por corriente eléctrica. En general, la principal ventaja de estas técnicas es la reducción del tiempo de procesado y la posibilidad de utilizar polvos elementales, cuyo coste es inferior a los pre-aleados.

Se ha estudiado el efecto de los parámetros de procesado en los diversos métodos y se han optimizado las rutas tecnológicas para obtener la mayor densidad y homogeneidad microestructural posible.

Una vez definidas las condiciones de procesado más interesantes para cada ruta, se ha caracterizado comparativamente la densidad, la microestructura, las fases cristalográficas y las propiedades mecánicas de tracción y fluencia. También se han comparado los valores obtenidos con los de los métodos convencionales.

Por último, se han considerado algunos aspectos ligados al escalado de la sinterización por corriente eléctrica, aspecto importante a la hora de una posible aplicación industrial.

## ***ACRÓNIMOS***

---

- PIC: Prensado Isostático en Caliente, en inglés HIP
- MEB: Microscopio Electrónico de Barrido, en inglés SEM
- MET: Microscopio Electrónico de Transmisión, en inglés TEM
- VAR: Vacuum Arc Remelting, fusión en horno de arco a vacío
- PC: Prensa Caliente, en inglés Hot Press (HP)
- TT: Tratamiento térmico
- PM: Pulvimetalurgia
- SHS: Síntesis auto-propagada a alta temperatura
- SHS-ET: Síntesis auto-propagada mediante explosión térmica
- SHS-IF: Síntesis auto-propagada mediante ignición forzada
- SPS: Spark Plasma Sintering
- SPS-EL: Spark Plasma Sintering con polvo elemental como materia prima.
- SPS-AL: Spark Plasma Sintering con polvo pre-aleado como materia prima
- DRX: difracción de rayos X, en inglés XRD
- EDM: Mecanizado por electro erosión (Electro Discharge Machining)
- EDS: Espectroscopia de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)
- ICP-OES: Espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo
- IF: Coeficiente de fricción interna
- HTB: High Temperature Background, fondo de alta temperatura en fricción interna
- FAST: Técnicas de sinterización por corriente eléctrica, Field Assisted Sintering Techniques)

## ***LISTA DE FIGURAS***

---

<i>Figura 1. Diagrama de fases del sistema Ti-Al entre 35 y 60 % atómico.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2. Estructura cristalinas de las fases <math>\gamma</math> y <math>\alpha_2</math> .....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3 Comparativa propiedades mecánicas: A) Módulo de Young específico (módulo dividido por densidad) en función de la temperatura B) Resistencia a tracción específica (tensión dividida por densidad) en función de la temperatura .....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 4. Comparativa propiedades mecánicas: elongación en función de la temperatura .....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5. Dureza y ductilidad en función del contenido de oxígeno de aleaciones de TiAl. ....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 6. Técnicas convencionales para la fabricación de TiAl .....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 7. Rutas metalúrgicas de fabricación más habituales.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 8. Técnicas de fabricación mediante fundición.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 9. Prensado convencional A) Prensa Caliente, B) Prensado Isostático en Caliente .....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 10. Reacción SHS de TiC (Imagen cedida por el centro tecnológico ruso ISMAN) .....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 11. Representación esquemática de la curva temperatura-tiempo durante una reacción SHS.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 12. Esquema de un equipo de SPS .....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 13. Distribución de corriente en materiales: a) no conductores (alúmina) y b) conductores (cobre).....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 14. Resistividad eléctricas de varios materiales metálicos en función de la temperatura. CTI-8 se corresponde con la aleación de TiAl Ti-45Al-4(Nb, W, B) [182].....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 15. Resistencia específica de los materiales en función de la temperatura.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 16. Motor aeronáutico (fuente MTU) .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 17. Materiales de aplicación en motores aeronáuticos.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 18. TiAl turbocompresor.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 19. Válvulas de escape producidas por Howmet [116].....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 20. Imágenes del polvo de titanio mediante SEM.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 21. Imágenes del polvo de aluminio mediante SEM.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 22. Imágenes del polvo de niobio mediante SEM.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 23. Imágenes del polvo de cromo mediante SEM.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 24. Imágenes del polvo pre-aleado mediante SEM: A) Polvo menor de 150 micras X100, B) Polvo menor de 45 micras X100.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 25. Imágenes del polvo pre-aleado mediante SEM: A) Polvo menor de 150 micras X1000, B) Polvo menor de 45 micras X1000.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 26. Difracción de rayos X: A) Polvo aleado &lt; 150 micras, B) Polvo aleado &lt; 45 micras... </i>	<i>41</i>

Figura 27. Mezclador giratorio.....	43
Figura 28. Prensa hidráulica uniaxial con molde de acero inoxidable.....	44
Figura 29. Densidad obtenida en verde en función de la carga aplicada.....	44
Figura 30. Sistema experimental para los ensayos de ignición forzada sin carga .....	46
Figura 31. Reactor SHS.....	46
Figura 32. Cálculo de la velocidad del frente de onda:.....	48
Figura 33. Molde de SHS con ignición forzada .....	49
Figura 34. Colocación de los termopares durante el precalentamiento, SHS-IF.....	50
Figura 35. SHS-IF: A) Perfil de temperatura de las muestras durante el precalentamiento, B) Perfil de temperatura de enfriamiento de las muestras después del precalentamiento .....	50
Figura 36. Muestras obtenidas mediante SHS ignición forzada .....	51
Figura 37 SHS ET: A) Molde de grafito, B) Prensa caliente .....	52
Figura 38. A) Equipo de SPS instalado en TECNALIA, B) Molde de grafito en la cámara del equipo.....	53
Figura 39. Ejemplo de ciclo de SPS.....	54
Figura 40. Coeficiente de expansión térmica del Ti-48Al-2Cr-2Nb en función de la temperatura [183].....	55
Figura 41. SPS HPD 250 C (FCT systeme) .....	56
Figura 42. Muestras obtenidas por SPS, izquierda muestra de 110X110 mm, derecha muestra de 30 mm de diámetro.....	56
Figura 43. Horno tubular “Pyrotherm”.....	57
Figura 44. Curva tensión-deformación .....	63
Figura 45. Modos de fractura: a) Fractura dúctil, b) Fractura transgranular (clivaje), c) Fractura intergranular.....	64
Figura 46. Ensayo de fluencia.....	65
Figura 47. Coeficiente de fricción interna frente a la temperatura para una aleación de TiAl [136] .....	68
Figura 48. Temperatura adiabática en función de la temperatura de precalentamiento .....	74
Figura 49. Temperatura de combustión frente a la densidad relativa .....	76
Figura 50. Duración de las etapas del proceso de Ignición Forzada .....	77
Figura 51. Ignición forzada, densidad en función del tiempo de aplicación de la carga.....	78
Figura 52. Difracción de rayos X, SHS-IF después de la síntesis.....	79
Figura 53. Análisis Rietveld, SHS-IF después de la síntesis (% en peso).....	80
Figura 54. Material obtenido mediante ignición forzada, Imagen microscopio electrónico de barrido (SEM-BES).....	80

<i>Figura 55. Energía libre frente a temperatura para el sistema Ti-Al .....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 56. Difracción de rayos X, SHS-IF después de tratamiento térmico .....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 57. Análisis Rietveld, SHS-IF después del tratamiento térmico (% en peso).....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 58. Imágenes de muestras obtenidas mediante SHS ignición forzada y tratamiento térmico a) Microscopio óptico, b) microscopio electrónico (electrones secundarios).....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 59. Imagen electrones retrodispersados de muestra obtenida mediante SHS ignición forzada tras el tratamiento térmico.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 60. Termograma de una muestra obtenida por Explosión Térmica sin carga.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 61. Modelos de aplicación de la carga en Explosión térmica .....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 62. Densidad en función del método de compactación y la temperatura (explosión térmica).....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 63. Difracción de rayos X: A) Explosión térmica 900 °C. B) Explosión térmica a 1200°C.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 64. Análisis Rietveld, Difracción de rayos X: Explosión térmica a 900°C (arriba) 1200 °C (abajo) .....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 65. Imágenes MEB: A) Explosión térmica a 900 °C, método prensado 1. B) Explosión térmica a 900 °C, método de prensado 2. ....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 66. Imágenes MEB: A) Explosión térmica a 1200 °C, método prensado 1. B) Explosión térmica a 1200 °C, método de prensado 2 .....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 67. Micrografías microscopio óptico: resultado post tratamientos (Explosión térmica): A) Ruta 2, B) Ruta 4.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 68. Imagen microscopio óptico: Ruta 4E: 1260°C, 2h +1375°C, 1h.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 69. Difracción de rayos X (A) y análisis Rietveld (B) para muestra SHS-ET después de tratamiento térmico .....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 70. Velocidad desplazamiento del pistón frente a la temperatura (proceso de densificación): SPS con polvo aleado .....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 71. Densificación en función de la temperatura (SPS aleado).....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 72. Densificación en función del tiempo de mantenimiento (SPS aleado) .....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 73. DRX, Polvo aleado a 1100 °C (SPS).....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 74. DRX, Polvo aleado a 1200 °C (SPS).....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 75. DRX, Polvo aleado a 1360 °C (SPS).....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 76. Imágenes microscopio óptico SPS aleado menor 45 micras A) 1100 °C (X200), B) 1150 °C (X200), C) 1200 °C (X100) .....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 77. Imágenes microscopio óptico SPS aleado menor 45 micras, A) 1150 °C y 2 min, B) 1150 °C y 6 min .....</i>	<i>103</i>

Figura 78. Imágenes microscopio óptico SPS aleado menor 45 micras, A) 1200 °C y 2 min, B) 1200 °C y 6 min .....	103
Figura 79. Imágenes HR-SEM, SPS aleado menor 45 micras a 1150 °C y 2 min A (X1000) y B (X5000).....	104
Figura 80. Imágenes HR-SEM, SPS aleado menor 45 micras a 1200 °C, A (X1000) y B (X20000) .....	105
Figura 81. Evolución del tamaño de grano, dureza y microestructura en función de la temperatura, SPS prealeado.....	106
Figura 82. Borde de una muestra de SPS con polvo aleado menor de 45 micras a 1200 °C ....	107
Figura 83. Zona interior de una muestra de SPS con polvo aleado menor de 45 micras a 1200 °C .....	108
Figura 84. Imágenes SEM X1000, temperatura de sinterización 1180 °C, 2 min: A) Polvo aleado < 45 micras, B) Polvo aleado < 150 micras.....	108
Figura 85. Velocidad de desplazamiento del pistón frente a la temperatura (proceso de densificación), SPS polvo elemental. ....	110
Figura 86. Densificación SPS de polvo elemental.....	111
Figura 87. Difracción de rayos X, SPS elemental: A) 650 °C, 1 min B) 700 °C 1 min .....	112
Figura 88. Difracción de rayos X, SPS elemental: A) 1100 °C, 1 min B) 1300 °C 1 min .....	112
Figura 89. SPS elemental a 700 °C y 1 min A) Imágen SEM, B) Espectros EDX.....	113
Figura 90. SPS elemental a 900 °C y 1 min A) Imágen SEM, B) Espectros EDX.....	114
Figura 91. SPS elemental a 1100 °C y 1 min A) Imágen SEM, B) Espectros EDX.....	115
Figura 92 SPS elemental a 1300 °C,SEM A) Mantenimiento 1 min , B) Mantenimiento 8 min...	116
Figura 93. SPS elemental, variación composicional a 1300 °C y 1 min.....	117
Figura 94. SPS elemental, variación composicional a 1300 °C y 8 min.....	117
Figura 95. Imágenes microscopio óptico, SPS elemental A) 1300 °C 1 min, B) 1300°C y 8 min	118
Figura 96. Difracción de rayos X, SPS aleado 110X110 mm: A) Centro, B) Borde.....	119
Figura 97. Imáneges HR-SEM: A) Zona central de la probeta SPS 110X110 mm, B) Zona exterior de la probeta SPS 110X110 mm.....	120
Figura 98. Dureza en función de la posición en la muestra, escalado SPS.....	121
Figura 99. Difracción de rayos X: A) SHS-IF, B) SHS-TE, C) SPS aleado (equiáxico), D) SPS aleado (totalmente laminar) .....	125
Figura 100. Curvas TTT para una aleación de Ti-48Al-2Cr-2Nb .....	127
Figura 101. Análisis EDS para SHS-IF, línea composicional.....	127
Figura 102. Análisis EDS para SHS-ET, línea composicional .....	128
Figura 103. Análisis EDS para SPS equiáxico, línea composicional .....	129

<i>Figura 104. Análisis EDS para SPS totalmente laminar, línea composicional .....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 105. Imágenes SEM X1000: A) Microestructura laminar SHS-ET, B) Microestructura laminar SPS.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 106. Imágenes TEM (campo claro): Microestructura laminar SHS-ET, (barra de escala 500 nm) .....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 107. Imágenes TEM: Microestructura laminar SPS, A) STEM, Barra de escala 500 nm, B) Campo claro, barra de escala 200 nm. ....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 108. Capa rica en carbono en una muestra obtenida mediante SPS .....</i>	<i>133</i>
<i>Figura 109. Variación del módulo de Young con la temperatura .....</i>	<i>135</i>
<i>Figura 110. Efecto del contenido de oxígeno sobre la dureza y la ductilidad en aleaciones de TiAl [33] .....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 111. Gráfico tensión-deformación para SPS aleado (equiáxico) a temperatura ambiente y a 750 °C.....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 112. Transición Frágil a dúctil para aleaciones de TiAl .....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 113. Fractura SHS-IF, tracción a temperatura ambiente, A) Detalle del posible inicio de fractura (barra de escala 200 micras), B) Superficie de fractura (barra de escala 2 mm).....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 114. Fractura SHS-ET, tracción a temperatura ambiente, A) Detalle de la superficie de fractura (barra de escala 200 micras), B) Superficie de fractura (barra de escala 2 mm), C) Discontinuidad en la superficie (barra de escala 500 micras).....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 115. Fractura SPS laminar, tracción a temperatura ambiente, A) Superficie de fractura (barra de escala 2 mm), B) Detalle de la superficie de fractura (barra de escala 50 micras).....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 116. Fractura SPS aleado (equiáxico), tracción a temperatura ambiente, A) Superficie de fractura, B) Detalle del inicio de la fractura.....</i>	<i>144</i>
<i>Figura 117 Fractura SPS aleado (equiáxico), tracción a temperatura ambiente, A) y B) Detalles de planos de fractura frágil (clivaje) .....</i>	<i>144</i>
<i>Figura 118. Fractura SHS-IF, tracción a 750°C, A) Superficie de fractura barra de escala 2 mm, B) Detalle del posible inicio, barra de escala 200 micras, C) Detalle del posible inicio, barra de escala 200 micras.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 119. Fractura SHS-ET, tracción a 750°C, A) Detalle de fractura, barra de escala 200 micras, B) Superficie de fractura, barra de escala 2 mm, C) Detalle del posible inicio, barra de escala 500 micras.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 120. Probetas de tracción a 750 °C, Derecha SPS (equiáxico), Izquierda SHS-ET.....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 121. Fractura SPS aleado (equiáxico), tracción a 750°C, A) Detalle de fractura, barra de escala 100 micras, B) Superficie de fractura, barra de escala 500 micras, C) Detalle del posible inicio, barra de escala 10 micras.....</i>	<i>146</i>

<i>Figura 122. Ensayo de fluencia, comparativa entre SHS y SPS (equiáxico)</i> .....	148
<i>Figura 123. Velocidad mínima de fluencia para varias aleaciones de TiAl en función de la tensión aplicada [202]</i> .....	149
<i>Figura 124. Variación el coeficiente de fricción interna y el módulo dinámico frente a la temperatura, material obtenido por SHS-ET con tratamiento térmico, microestructura totalmente laminar</i> .....	152
<i>Figura 125. Variación el coeficiente de fricción interna y el módulo dinámico frente a la temperatura, material obtenido por SPS, microestructura equiáxica</i> .....	153
<i>Figura 126. Variación el coeficiente de fricción interna y el módulo dinámico frente a la temperatura, material obtenido por SPS, microestructura equiáxica</i> .....	154
<i>Figura 127. Variación del <math>\ln(IF)</math> frente a <math>\ln(w)</math>, Material obtenido por: A) SHS-ET microestructura totalmente laminar, B) SPS microestructura equiáxica</i> .....	155
<i>Figura 128. Cálculo de la energía de activación aparente, material obtenido por: A) SHS-ET microestructura totalmente laminar, B) SPS microestructura equiáxica</i> .....	156
<i>Figura 129. Álabes de turbina fabricados con material obtenido en este trabajo</i> .....	162
<i>Figura 130. Optimización TT en SHS-ET, microscopio óptico:: A) Ruta 4A: 1360°C, 1h B) Ruta 4B: 1360°C, 2h C) Ruta 4C: 1375°C, 1h D) Ruta 4D:1375°C, 2h</i> .....	166
<i>Figura 131. Optimización TT em SHS-ET, MEB: barra de escala 500 <math>\mu</math>m: A) Ruta 4A: 1360°C, 1h B) Ruta 4B: 1360°C, 2h C) Ruta 4C: 1375°C, 1h D) Ruta 4D:1375°C, 2h</i> .....	167
<i>Figura 132. Efecto de los parámetros del HIP en el tamaño de grano, SHS-TE</i> .....	168
<i>Figura 133. Ciclo HIP en dos etapas. SHS-ET</i> .....	169
<i>Figura 134. Ruta optimizada, microscopio óptico: Ruta 4E: 1260°C, 2h +1375°C, 1h</i> .....	169
<i>Figura 135. Plano probeta tracción</i> .....	170
<i>Figura 136. Probeta rectangular mecanizada mediante EDM</i> .....	170
<i>Figura 137. Probetas de tracción torneadas a partir de cilindros</i> .....	171
<i>Figura 138. Probetas tracción “subsize” A) Probeta cilíndrica comparada a una probeta convencional, B ) Probetas tipo hueso</i> .....	171
<i>Figura 139. Plano probeta fluencia para SHS</i> .....	172
<i>Figura 140. Probeta fluencia SHS</i> .....	173



## ***LISTA DE TABLAS***

---

<i>Tabla 1. Propiedades de tracción para Ti-48Al-2Cr-2Nb.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 2. Composición química del polvo elemental.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 3. Pureza y tamaños de partícula de los polvos elementales .....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 4. Composición química del polvo pre-aleado (% en peso).....</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 5. Composiciones en peso de los diferentes elementos.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 6. Parámetros de mezclado .....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 7. Parámetros de compactación en verde.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 8. Parámetros del precalentamiento.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabla 9. Parámetros optimizados del proceso de ignición forzada.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 10. Parámetros del ciclo en la Prensa Caliente.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 11. Parámetros del tratamiento térmico.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 12. Características equipo de HIP.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 13. Temperaturas adiabáticas para los componentes del sistema TiAl .....</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 14. Análisis composicional mediante EDS (SHS ignición forzada) .....</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 15. Análisis de composición mediante EDS (% at.), SHS-ET.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabla 16. Condiciones de los post-tratamientos (Explosión térmica).....</i>	<i>92</i>
<i>Tabla 17. Resumen caracterización post-tratamientos (Explosión térmica).....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 18. Densidad comparativa.....</i>	<i>123</i>
<i>Tabla 19. Analisis Químico (porcentajes en peso) .....</i>	<i>132</i>
<i>Tabla 20. Resultados de ensayos de tracción.....</i>	<i>134</i>
<i>Tabla 21. Comparativa bibliográfica de ensayos de tracción para la aleación Ti-48Al-2Cr-2Nb (temperatura ambiente).....</i>	<i>137</i>
<i>Tabla 22. Ensayos de fluencia a 750 °C y 80 Mpa.....</i>	<i>147</i>
<i>Tabla 23. Ciclos para optimizar la RUTA 4.....</i>	<i>165</i>
<i>Tabla 24. Resultados de los ensayos de tracción .....</i>	<i>173</i>
<i>Tabla 25. Resultados de los ensayos de fluencia.....</i>	<i>175</i>



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**



## **1.- CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.-**

---

Las aleaciones basadas en  $\gamma$ -TiAl se han estado estudiando con mucho interés durante las últimas décadas. La razón es que presentan una combinación de propiedades que las hace muy interesantes para aplicaciones a altas temperaturas, como posible sustituto de las superaleaciones base níquel. Sobre todo destacan por su baja densidad ( $3.9-4,1 \text{ g/cm}^3$ ) y buenas propiedades a tracción, fatiga, fluencia y resistencia a la oxidación hasta los  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [1-5].

Sin embargo, presentan una serie de inconvenientes que han limitado su aplicación práctica. Por un lado está la baja ductilidad del material, sobre todo a temperatura ambiente. Por otro lado, está la dificultad en la fabricación de estas aleaciones. En los métodos metalúrgicos convencionales, el problema suele estar en las segregaciones de composición que se producen en los métodos de fusión. Otro problema suele ser la porosidad remanente, que lleva a utilizar métodos costosos como el prensado isostático en caliente. En los últimos años también se está trabajando con gran intensidad en la aplicación de métodos pulvimetalúrgicos, que parece pueden presentar ciertas ventajas en cuanto al control de la composición [3].

El objetivo de esta tesis es aumentar el conocimiento en el campo del desarrollo y caracterización de aleaciones de TiAl. En concreto, se han estudiado tres procesos de fabricación basados en pulvimetalurgia no convencional:

- **SHS mediante ignición forzada**
- **SHS mediante explosión térmica**
- **SPS**

En SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis o Síntesis auto-propagada a alta temperatura) se utiliza la energía generada en las reacciones exotérmicas, para producir la síntesis de materiales. Es decir, se comunica una mínima cantidad de energía para iniciar la reacción exotérmica entre los elementos, de forma que la propia energía generada por la reacción sirva para favorecer la síntesis de los compuestos. La diferencia entre los dos métodos que se van a utilizar está en que en el primero de ellos (ignición forzada), la energía inicial se comunica mediante una resistencia eléctrica en una zona localizada de la muestra. De esta forma, la reacción se inicia en un punto y se propaga mediante un frente de onda. Por el contrario, en el segundo método (explosión térmica) se calienta toda la muestra simultáneamente y la reacción comienza de forma homogénea en todo el volumen. Dicha

diferencia en el método de ignición, provocará que el material esté diferente tiempo a máxima temperatura en uno y otro caso, lo que puede afectar a las características del producto final.

El SPS (Spark Plasma Sintering) es un método de sinterización muy rápido en el cual se calienta la muestra haciendo pasar una corriente eléctrica a través de ella (o a través del molde, dependiendo de la conductividad de la muestra). En el caso de que la corriente pase a través de la muestra, el calentamiento se produce por efecto Joule, mientras que en el caso de que pase por el molde, el calentamiento se produce por conducción desde el mismo. Con esta técnica se puede trabajar tanto con polvos elementales como pre-aleados y en este trabajo se han explorado ambas vías.

En cada método se han estudiado los diferentes parámetros del proceso, intentando optimizar las características del producto final (densidad, fases, composición, etc). También se han desarrollado tratamientos térmicos que permiten obtener diferentes microestructuras y se ha realizado una caracterización comparativa de los diferentes productos obtenidos. Se ha hecho especial hincapié en la caracterización microestructural de los materiales, así como las propiedades mecánicas de los mismos.

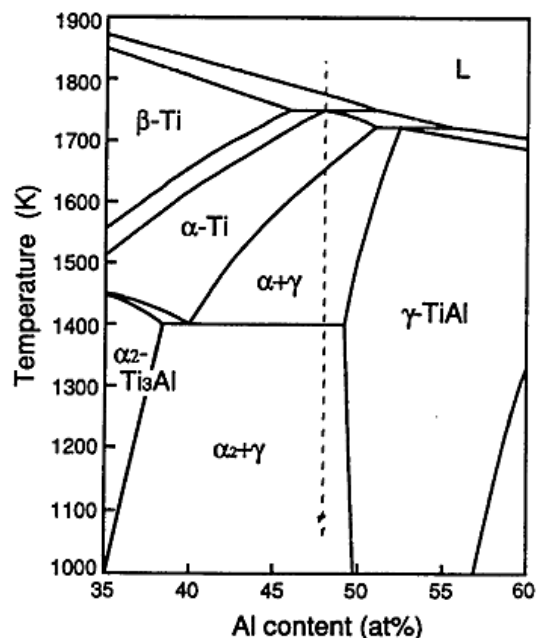
La composición seleccionada ha sido la Ti-48Al-2Cr-2Nb (desarrollada por General Electric), ya que es una composición bastante estudiada, y permitirá comparar los resultados obtenidos con los de la bibliografía.

## 1.1.- CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES

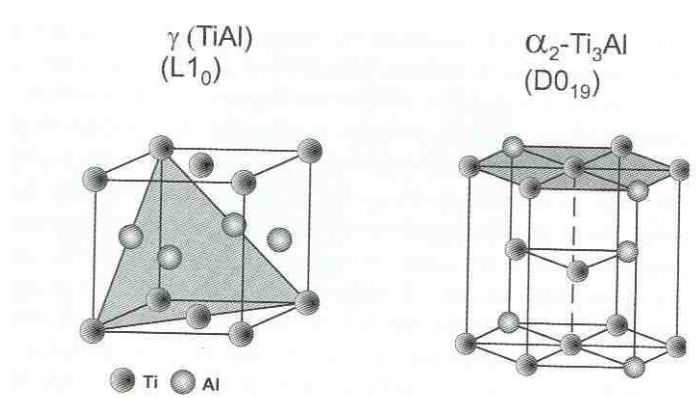
### 1.1.1 Fases, composición y microestructura

Dentro del sistema binario Ti-Al, cuando se habla de aleaciones basadas en  $\gamma$ -TiAl, se hace referencia a composiciones próximas al 50 % atómico de ambos elementos. En estas composiciones aparece la fase  $\gamma$ -TiAl (ver diagrama de fases en *Figura 1*), que es la que da nombre a esta familia de materiales. Sin embargo, para aplicaciones ingenieriles, se suelen utilizar materiales con un contenido de aluminio entre 44 y 48 % atómico, con el objetivo de aumentar la resistencia del material [1].

Si se observa el diagrama de fases de dicho sistema binario (*Figura 1*), para esas composiciones, se puede observar la presencia de dos fases principales:  $\gamma$  (TiAl) y  $\alpha_2$  ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ) (*Figura 2*). La fase  $\gamma$  es tetragonal ( $L1_0$ ) con parámetros de red  $a=4,005$  y  $c=0,4070$  y grupo espacial  $P4/mmm$ , mientras que la fase  $\alpha_2$  es hexagonal ( $\text{DO}_{19}$ ) con parámetros de red  $a=0,5782$  y  $c=0,4629$  y grupo espacial  $P6_3/mmc$ . Los materiales basados en  $\gamma$ -TiAl suelen tener una proporción del 80% de fase  $\gamma$  y un 20% de fase  $\alpha_2$ . La fase beta de alta temperatura y su variante ordenada B2 también tienen importancia en algunas aleaciones de nueva generación, con el fin de mejorar la facilidad de conformado y el control de la microestructura [1].



**Figura 1.** Diagrama de fases del sistema Ti-Al entre 35 y 60 % atómico



**Figura 2.** Estructura cristalinas de las fases  $\gamma$  y  $\alpha_2$

Además de titanio y aluminio, se suelen añadir pequeñas proporciones de otros elementos como: Cr, Nb, W, Ta, Mo, etc, que forman soluciones sólidas con el objetivo de mejorar las propiedades de la fase  $\gamma$  y en algunos casos estabilizar la fase  $\beta$ . Otra estrategia sería la de añadir elementos no-metálicos (C, B, etc) para que formen otras fases (carburos, boruros, etc) que permitan, por ejemplo, la reducción del tamaño de grano [2, 3].

No es sencillo estudiar la influencia de la adición de cada elemento sobre las propiedades mecánicas del material final, sobre todo cuando se trabaja con varios aleantes al mismo tiempo. Sin embargo, a modo de guía se puede indicar que:

- La adición de cromo, manganeso y vanadio, en niveles alrededor de un 2 % at, se utiliza para aumentar la ductilidad del material.
- Una concentración de un 1-2 % at. de niobio aumenta la resistencia a la oxidación de la aleación. Recientemente, también se ha estado estudiando la adición de niobio en concentraciones cercanas al 5-10 %. A estos compuestos, se los suele denominar aleaciones de TiAl ricas en niobio o TNB, y presentan una elevada resistencia a alta temperatura (superior a 750°C) [4, 8].
- La presencia de tungsteno, molibdeno, silicio y carbono en niveles alrededor del 0,2-2 % aumenta la resistencia a fluencia.
- También se ha estudiado que la presencia de molibdeno y tungsteno, que producen la estabilización de la fase  $\beta$  de alta temperatura (ver diagrama de fases en *Figura 1*) cuando el contenido de aluminio es bajo (44-45 %). Se obtienen microestructuras trifásicas ( $\gamma$ ,  $\alpha_2$  y  $\beta$ ) que exhiben mejor comportamiento para el trabajado en caliente [5, 6].
- Adiciones de boro (0,2-2% at) se utilizan para refinar el tamaño de grano y estabilizar la microestructura durante trabajos a alta temperatura [7].



Los tipos de microestructura dependen en gran medida de la composición del material, ya que la presencia de ciertos aleantes puede modificar la distribución de las fases. Por ejemplo, para la aleación que se va a estudiar en este trabajo (Ti-48Al-2Cr-2Nb), las microestructuras **más representativas** son las siguientes [1, 8]:

- **Equiáxica:** la microestructura está formada por granos globulares de  $\gamma$ -TiAl con una pequeña fracción de granos de  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Esta microestructura se obtiene con tratamientos térmicos en la región  $\alpha_2 + \gamma$  (ver diagrama de fases).
- **Laminar:** cada grano está formado por láminas de  $\gamma$  y  $\alpha_2$ . Si todos los granos presentan dicha microestructura laminar, se denomina **completamente laminar**. Para obtener estructura totalmente laminar es necesario realizar tratamientos térmicos por encima de la temperatura de transición  $\alpha$ . Dentro de las microestructuras laminares, si se realizan procesos con enfriamientos rápidos se pueden obtener otras microestructuras como la Widmannstätten, feathery o massive.
- **Duplex:** presenta una mezcla de colonias laminares y granos globulares. Los tratamientos térmicos para obtener esta microestructura se realizan en la región  $\alpha + \gamma$ .

De forma general, se suele indicar que las microestructuras laminares presentan buenas propiedades de tenacidad y fluencia ("creep"), pero peores resultados de ductilidad y resistencia a temperatura ambiente. Sin embargo, las microestructuras con granos equiaxiales (gamma y duplex) suelen presentar mejores resultados de ductilidad y resistencia a temperatura ambiente, pero inferiores propiedades de tenacidad y fluencia [9, 10].

Para obtener los diferentes tipos de microestructuras, se han desarrollado diferentes tratamientos térmicos y se ha estudiado cómo influyen los parámetros de los mismos en la microestructura resultante [11, 12, 13].

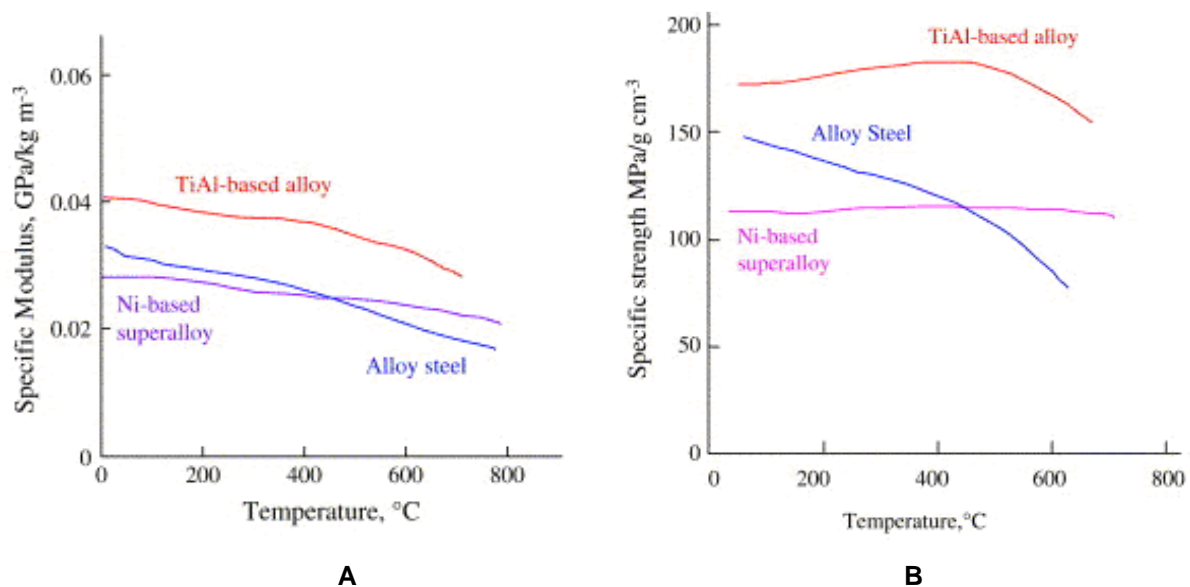
Además, como ya se ha indicado, uno de los principales inconvenientes de las aleaciones de TiAl es la baja ductilidad a temperatura ambiente. Una de las posibilidades solventar dicho factor es la reducción del tamaño de grano y por esta razón, en los últimos años se ha desarrollado diferentes tratamientos térmicos con este objetivo [14].

### 1.1.2 Propiedades mecánicas

La principal ventaja que tienen las aleaciones basadas en  $\gamma$ -TiAl es la baja densidad (3,9-4,1 g/cm<sup>3</sup>), en comparación con materiales convencionales como el acero (7,8 g/cm<sup>3</sup>), las superaleaciones (7,9-8,5 g/cm<sup>3</sup>) o las aleaciones convencionales de titanio (4,5-5 g/cm<sup>3</sup>).

Además, presentan interesantes propiedades mecánicas (tracción, fatiga y fluencia) hasta temperaturas cercanas a los 800°C [15, 16, 17], lo que las hace muy interesantes para sustituir a las superaleaciones base níquel para temperaturas entre 500-800 °C. Se conseguiría una reducción importante del peso, sin una pérdida importante de propiedades.

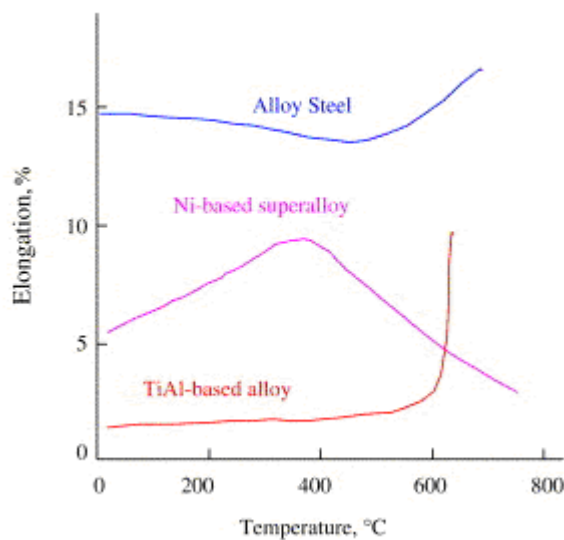
En la *Figura 3* (A y B) se puede observar la representación del módulo de Young y la resistencia a tracción específicos (divididos por la densidad) en función de la temperatura. Se puede apreciar, que tanto un parámetro como otro son superiores en el caso de las aleaciones de TiAl, comparándolas con aleaciones de acero y superaleaciones base níquel. Es decir, si tenemos en cuenta el efecto de la densidad, las aleaciones de TiAl presentan valores muy interesantes. Además, se puede observar que hasta 700-800 °C no se produce una importante caída en las propiedades.



**Figura 3** Comparativa propiedades mecánicas: A) Módulo de Young específico (módulo dividido por densidad) en función de la temperatura B) Resistencia a tracción específica (tensión dividida por densidad) en función de la temperatura

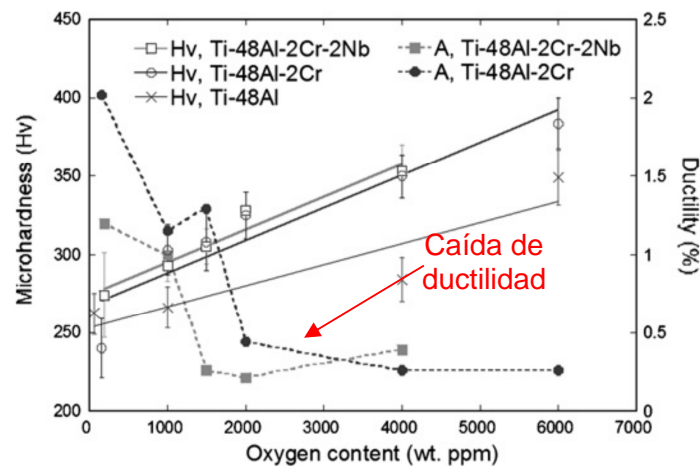
[18]

Sin embargo, el principal problema de las aleaciones de TiAl es la baja ductilidad a temperatura ambiente. Este es uno de los factores que limita en gran medida su aplicación, ya que además de suponer problemas de montaje, no se pueden utilizar en piezas que exijan deformación (los valores típicos de ductilidad para estos materiales rondan el 1 % de deformación). En la *Figura 4* se muestra una comparativa entre la ductilidad de TiAl frente a la de materiales convencionales, donde se puede observar que a temperatura ambiente, los valores de deformación son inferiores. Sin embargo, alrededor de 600°C las aleaciones de TiAl sufren un aumento brusco de la ductilidad (transición frágil-dúctil).



**Figura 4.** Comparativa propiedades mecánicas: elongación en función de la temperatura

Un aspecto que se cree que afecta en gran medida a la ductilidad de estos materiales es el contenido de oxígeno de la aleación. Lamirand y sus colaboradores han estudiado el efecto del contenido de oxígeno sobre la ductilidad para diferentes aleaciones de TiAl [33] y parece que para valores superiores a 2000 ppm, la ductilidad se reduce de forma significativa (ver *Figura 5*).



**Figura 5.** Dureza y ductilidad en función del contenido de oxígeno de aleaciones de TiAl.  
 Nota: Se representa la microdureza (eje izquierdo) y la ductilidad (eje derecho) frente al contenido de oxígeno,

Como ya se ha indicado anteriormente, las propiedades de las aleaciones de TiAl dependen en gran medida de la composición. No obstante, también se ha detectado una importante influencia del método de fabricación. A modo de ejemplo, se muestra los resultados de resistencia a tracción a temperatura ambiente para la aleación Ti-48Al-2Cr-2Nb [19, 20, 17] (Tabla 1):

**Tabla 1.** Propiedades de tracción para Ti-48Al-2Cr-2Nb

Método de fabricación	Temperatura (°C)	Resistencia a fractura (MPa)	Elongación máxima (%)
Fundición y HIP	Temperatura ambiente	474	1,6
Forja	Temperatura ambiente	347	0,5
Pulvimetalurgia y HIP	Temperatura ambiente	497	2,9
Extrusión	Temperatura ambiente	441	0,79

Otro aspecto interesante de las aleaciones de TiAl es que presentan una relación inversa entre tenacidad a la fractura y ductilidad [183], es decir, una mejora de la ductilidad no supone una mayor  $K_{IC}$ . La resistencia a fractura depende en gran medida de la presencia de granos laminares. Valores típicos podrían ser [21]:

- Microestructura casi gamma:  $12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

- Microestructura dúplex (20% laminar):  $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
- Microestructura totalmente Laminar (95% laminar):  $22 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

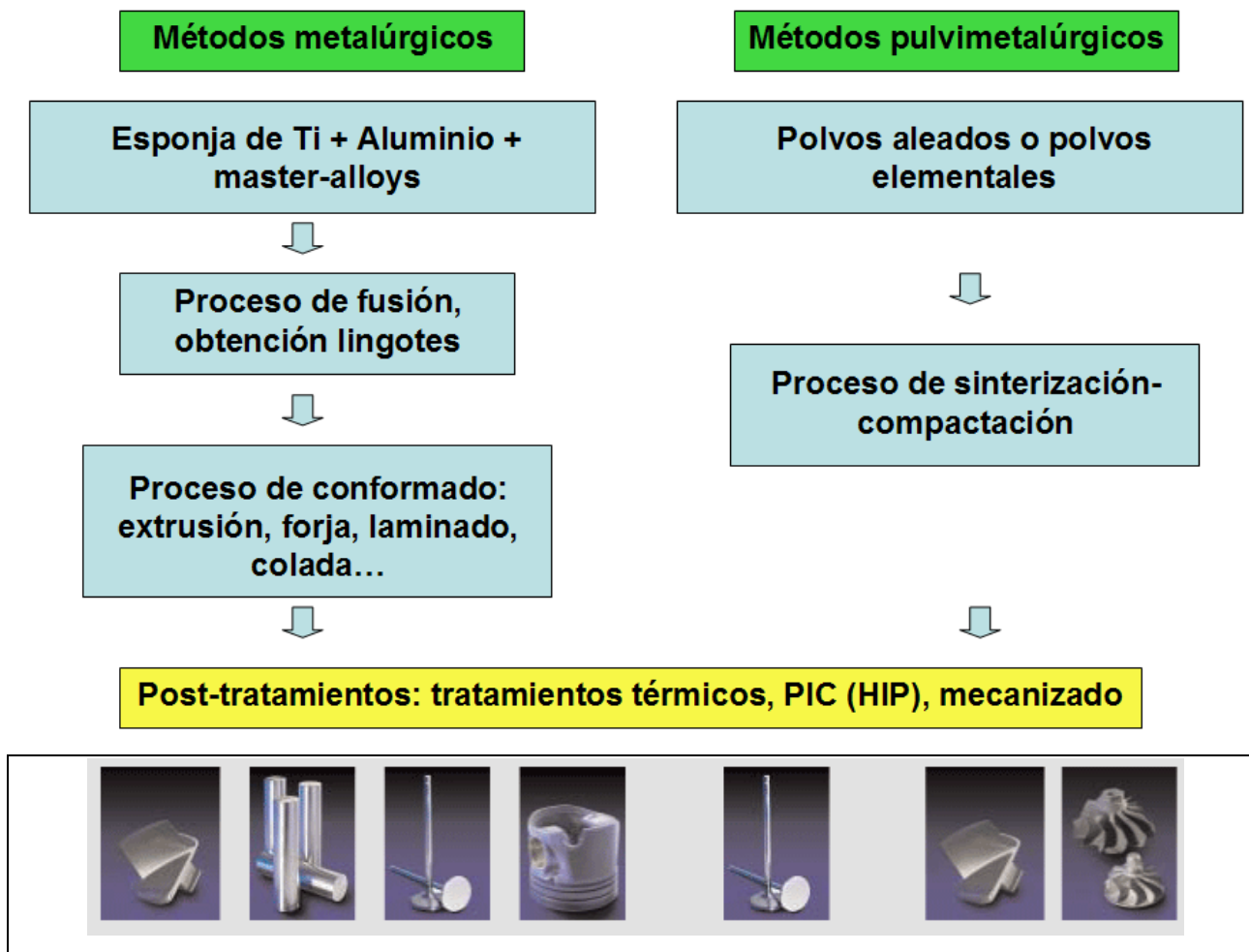
De este modo, cabría esperar mejores resultados de  $K_{1c}$  para las estructuras laminares.

Por último, otro aspecto que se está estudiando con gran interés es la fragilización de las aleaciones de TiAl a temperaturas próximas a los  $800^\circ\text{C}$  [22]. De este modo, además de estudiarse las causas de dicha fragilización, se están buscando diferentes métodos que permitan aumentar el rango de utilización de estos materiales: diferentes aleantes, tratamientos superficiales, recubrimientos, etc.

## **1.2.- MÉTODOS DE FABRICACIÓN**

A los métodos de fabricación que parten de metales en polvo y en los que no se alcanza la temperatura de fusión del material, se los ha denominado **métodos pulvimetalúrgicos**, para diferenciarlos de los métodos convencionales para la fabricación de metales (**métodos metalúrgicos**).

En la *Figura 6* se muestran las principales etapas de los métodos de fabricación para aleaciones de TiAl. Estos métodos serán explicados con mayor detalle en los siguientes apartados.



**Figura 6.** Técnicas convencionales para la fabricación de TiAl

### 1.2.1 Métodos metalúrgicos

Los métodos metalúrgicos convencionales que se utilizan para la obtención de componentes basados en  $\gamma$ -TiAl son similares a los que se usan para aleaciones base níquel u otras aleaciones de titanio.

Las dos rutas de fabricación más comunes, a partir de los lingotes de la aleación, son el forjado (o combinaciones de etapas de trabajado en caliente) y el "investment casting".

### Forging Route



### Investment Casting Route



**Figura 7.** Rutas metalúrgicas de fabricación más habituales

Generalmente, estos procesos se pueden dividir en las siguientes etapas:

- Obtención de lingotes
- Conformado

#### 1.2.1.1 Obtención de lingotes

La primera etapa del proceso consiste en la fusión de las materias primas: esponja de titanio, trozos de aluminio y diversas aleaciones con los aditivos que se quieran introducir (masteralloys). Debido a la gran reactividad del titanio con el oxígeno, dicho proceso de fusión se realiza en vacío. Además, el titanio presenta una gran reactividad con los crisoles cerámicos.

El proceso que más se suele utilizar para la fusión de estos lingotes es el VAR (Vacuum Arc Remelting). En este proceso la fusión se realiza en un horno de arco eléctrico y el proceso se suele realizar por dos veces, para conseguir una mejor homogeneidad en la muestra. De todos modos, dicha homogeneidad suele ser uno de los grandes problemas de estos métodos. Los lingotes suelen presentar **segregaciones en la composición**, que son muy difíciles de controlar, y suelen provocar graves problemas en las propiedades de los productos finales. Otro aspecto es la **porosidad remanente**, que se suele solucionar mediante el proceso de prensado isostático en caliente (HIP- Hot Isostatic Pressing).

#### 1.2.1.2 Procesos de conformado

Después de este primer proceso de fusión, existe una gran cantidad de tecnologías para obtener materiales con la forma y propiedades adecuadas. Generalmente, se pueden dividir en dos grupos:

- Técnicas de trabajado en caliente
- Técnicas por fundición

A continuación se estudiarán ambos grupos por separado:

##### 1.2.1.2.1 Técnicas de trabajado en caliente

El trabajado en caliente se realiza a temperatura por encima de la transición frágil-dúctil, que en este caso está por encima de los 700 °C. Se suele realizar en dos etapas (trabado primario y secundario).

Los lingotes obtenidos anteriormente suelen tener una microestructura con un gran tamaño de grano, por lo que la primera etapa del trabajado en caliente se suele utilizar para “romper” dicha microestructura y obtener un tamaño de grano más pequeño y mejor distribuido. Una vez se ha obtenido un tamaño de grano fino, se realizan trabajos en caliente secundarios (u otros tratamientos térmicos) para obtener la microestructura deseada.

Entre diferentes métodos de trabajado en caliente destacan:

- El forjado.- El forjado convencional no es apropiado para estas aleaciones [1], debido sobre todo a las altas velocidades de deformación y a la diferencia de temperatura con las herramientas. La mayor parte de los componentes se forjan de forma isotérmica.
- La extrusión.-La extrusión en caliente se suele realizar protegiendo el material con alguna camisa metálica (enlatado). La extrusión de aleaciones de  $\gamma$ -TiAl se ha estudiado con bastante intensidad, y existe una gran variedad de procesos. Por ejemplo, PLANSEE desarrolló un proceso de extrusión en dos etapas para este tipo de aleaciones [1].
- El laminado.- Sobre todo durante los años 90, se estudió con profundidad tanto el laminado isotérmico como el convencional. El grupo de Semiatin en Japón [23] y el grupo de Clemens en Europa [24] estudiaron y desarrollaron el proceso llegando a obtener resultados de homogeneidad y propiedades muy interesantes.
- El conformado superplástico.- Esta técnica se suele utilizar para obtener piezas de geometrías complicadas, especialmente en la industria aeroespacial. Las aleaciones de



TiAl presentan interesantes propiedades superplásticas en el rango de 900 a 1100 °C y se ha demostrado que es posible obtener geometrías complicadas a partir de láminas de aleaciones de TiAl [25].

Generalmente, las rutas tecnológicas para obtener una aleación de este tipo son complejas y pueden incluir varios de estos procesos de trabajado en caliente. Por ejemplo, la ruta para la fabricación de álabes de compresor para Rolls Royce (producidas por Gfe y GKSS entre otros), está formada por una etapa de extrusión en caliente, seguida de una etapa de forjado [26, 27].

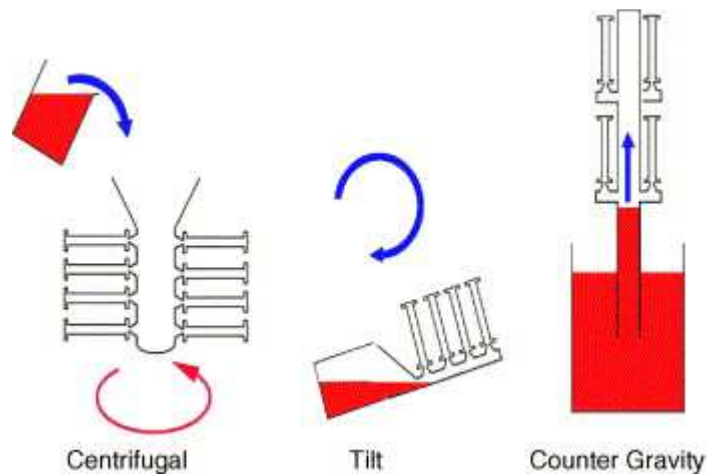
El principal inconveniente de los métodos de trabajado en caliente, para su aplicación en productos comerciales, es el elevado coste de producción.

#### 1.2.1.2.2 Técnicas por fundición

Las técnicas basadas en fundición pueden suponer una interesante reducción de costes de producción, para la obtención de piezas con formas complejas. Sin embargo, el colado de aleaciones de TiAl es complicado, debido a la gran reactividad de estos materiales en estado fundido. Otro gran problema es el gran tamaño de grano obtenido: para mejorar el llenado de los moldes, suele ser necesario precalentar los mismos y esto produce velocidades de enfriamiento muy lentas, lo que aumenta el tamaño de grano. Este hecho suele provocar que estos materiales presenten baja ductilidad y poca homogeneidad en los resultados [28]. Para reducir el tamaño de grano, se ha estudiado la adicción de boro, que si bien es cierto que reduce el tamaño, también produce efectos indeseados en la ductilidad. Se forman partículas de boruro que suponen una zona de iniciación de fractura [29]. También se están desarrollando tratamientos térmicos que permiten solventar dicho problema [30].

En la fundición convencional por gravedad de estos materiales es muy complicado eliminar las burbujas de gas, y se están desarrollando diferentes técnicas para solventar dicho inconveniente [31, 32]:

- Moldeo por fuerza centrífuga (“Centrifugal casting”): se aplica fuerza centrífuga para facilitar el llenado del molde. El principal inconveniente de este método es que se pueden producir turbulencias, que pueden provocar fallos en el material.
- Moldeo con inclinación (“tilt casting”)
- Moldeo en contra de la gravedad (“counter gravity casting”)



**Figura 8.** Técnicas de fabricación mediante fundición

Al finalizar el proceso de fundición es necesario realizar un ciclo de prensado isostático en caliente, para eliminar porosidad residual que se pueda producir.

### 1.2.2 Métodos pulvimetalúrgicos

Los métodos basados en pulvimetalurgia son una alternativa muy interesante para la fabricación de aleaciones basadas en  $\gamma$ -TiAl [3], ya que se puede controlar mejor la composición de las aleaciones, evitando las segregaciones típicas de los lingotes de TiAl.

Existe una gran variabilidad de métodos, pero en todos ellos se pueden distinguir dos etapas principales:

- Preparación del polvo
- Consolidación del material

#### 1.2.2.1 Métodos de preparación del polvo

Para la selección de las materias primas es importante tener en cuenta:

- Contenido de oxígeno.- Algunos estudios indican que altas concentraciones de oxígeno producen una reducción de las propiedades mecánicas, especialmente de la elongación [33].

- Nivel de impurezas.- La presencia de nitruros y óxidos en la superficie de las partículas puede ser perjudicial para el proceso de sinterización, por lo que es importante mantener este tipo de impurezas en niveles muy bajos. En general, el proceso de preparación del polvo debe ser lo más limpio posible, ya que la presencia de partículas extrañas puede suponer puntos de generación de grietas, que deterioren las propiedades del material.
- Tamaño, forma y distribución de las partículas.- La forma y tamaño de las partículas influye en gran medida en el proceso de sinterización.

En cuanto al polvo de partida, existen dos grupos de métodos. En unos de ellos, como materia prima se utilizan polvos elementales (**pulvimetalurgia elemental**), es decir, se parte de cada uno de los elementos en polvo y se mezclan en las proporciones adecuadas. En el otro grupo de métodos, se parte de **polvos previamente aleados**. La principal diferencia es que en el primer caso, la reacción química entre los elementos se produce durante el proceso de sinterización-compactación (sinterización reactiva), mientras que en el segundo caso, los polvos ya tienen la composición química deseada antes del proceso, y durante la sinterización únicamente se produce la consolidación de las partículas.

La fabricación de polvos aleados no es sencilla, ya que la temperatura de fusión es elevada (unos 1450 °C) y el proceso debe ser llevado a cabo sin crisoles cerámicos, ya que el fundido presenta una gran reactividad con los óxidos cerámicos. Además, el fundido también puede reaccionar con el oxígeno y nitrógeno del aire.

A continuación, se comentan algunos de los métodos más adecuados para la fabricación de polvos aleados de  $\gamma$ -TiAl:

- Atomización por gas.- El material fundido se pone en contacto con una corriente de gas, de forma que las gotas se solidifican en forma de polvo. Mediante el uso de atmósfera protectora se pueden conseguir niveles de oxígeno e impurezas bastante bajos (menos de 1000 ppm de oxígeno).
- Aleación mecánica.- Mediante el molido de alta energía se pueden conseguir polvos aleados con la composición deseada. También se puede trabajar con atmósfera controlada [34, 35].
- Síntesis por combustión.- Titanio y aluminio reaccionan de forma exotérmica cuando se les comunica energía. De esta forma, partiendo de polvo elemental de ambos componentes, se lleva a cabo la reacción exotérmica, y tras un proceso de molienda, se puede obtener polvo con la composición deseada.

### 1.2.2.2 Consolidación del polvo

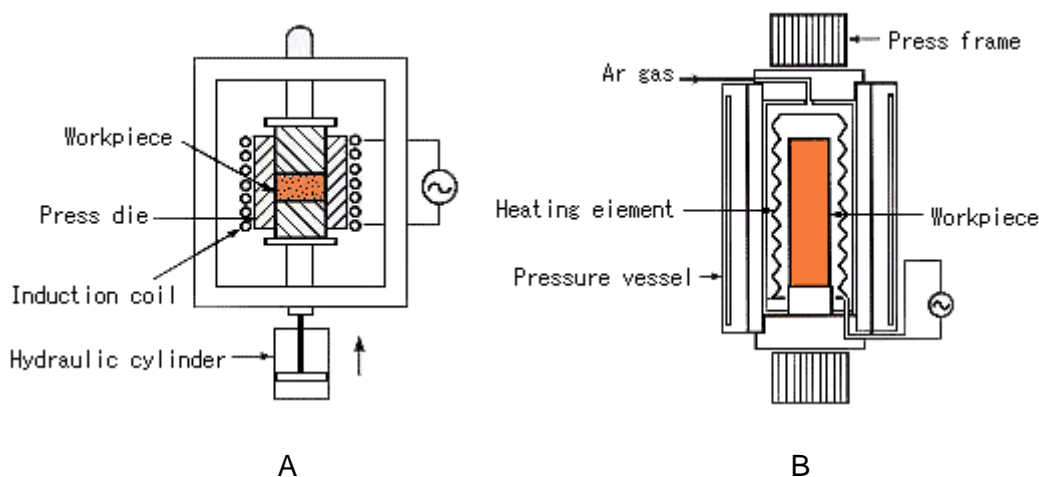
El objetivo de esta etapa es la sinterización y compactación del polvo. En el caso de utilizar polvos elementales, además de la sinterización del polvo, se produce la reacción química de los elementos.

A continuación se describen algunos de los métodos más investigados y otros más novedosos y que pueden aportar interesantes características:

#### 1.2.2.2.1 Prensado en caliente convencional

La compactación en caliente de polvos cerámicos se suele realizar en Prensas Calientes (o Hot Press) o equipos de Prensado Isostático en Caliente (HIP). Ambos procesos consisten en la aplicación simultánea de carga y temperatura, con el objetivo de sinterizar el material. Generalmente, el calor se suele producir de forma resistiva, es decir, se hace pasar una corriente eléctrica a través de resistencias de grafito, que al calentarse elevan la temperatura de la cámara. También existen equipos de calentamiento por inducción.

La diferencia entre ambos métodos se encuentra en la forma de aplicar la carga. Mientras que en la Prensa Caliente la carga se aplica mediante un pistón, en el HIP se introduce un gas a alta presión que aplica la carga en todas las direcciones (ver esquemas de los equipos en *Figura 9*).



**Figura 9.** Prensado convencional A) Prensa Caliente, B) Prensado Isostático en Caliente

En cuanto a la obtención de TiAl mediante estas tecnologías, sobre todo se han estudiado las siguientes alternativas:

- Partiendo de polvos aleados previamente. - Se suelen utilizar polvos obtenidos mediante atomización [36, 37, 38, 39], aunque también existen estudios que emplean la aleación mecánica [40, 41]. Los polvos se encapsulan bajo vacío en un contenedor metálico (“enlatado”) antes de introducir las muestras en la cámara del HIP. Mediante estos métodos se suelen obtener microestructuras bastante homogéneas [42], y si se utilizan materias primas con bajo grado de impurezas, las propiedades mecánicas son interesantes [43, 44].
- Partiendo de polvo elementales [45, 46, 47, 48, 49, 50]. - En estos procesos se realiza tanto la densificación del material como la reacción química entre los elementos.

#### 1.2.2.2.2 Extrusión

El polvo inicial se pre-compacta y luego se “enlata” para realizar la extrusión en caliente. Este método se puede utilizar tanto para polvos aleados como para elementales [51, 52]. Existen varios trabajos prometedores en cuanto a propiedades mecánicas siguiendo esta línea de fabricación y actualmente se está estudiando la adición de aleantes para mejorar la ductilidad y la resistencia a la oxidación [53, 54].

#### 1.2.2.2.3 EBM (Electron Beam Melting)

Otra tecnología basada en PM que se está utilizando para el desarrollo de componentes de TiAl es el EBM. En este método el polvo se va fundiendo capa por capa mediante un haz de electrones, de forma que se va generando la pieza final. La mayor ventaja de este método es que se pueden generar geometrías complejas. La mayor desventaja para la obtención de TiAl es la pérdida de aluminio que se produce durante el proceso de fusión, debido a que el proceso se realiza en alto vacío [55, 56]. El proceso se realiza generalmente con polvos pre-aleados.

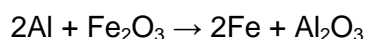
#### 1.2.2.2.4 SHS (Síntesis autopropagada a alta temperatura)

El nombre de la tecnología SHS viene de sus siglas en inglés: Self-propagating High-temperature Synthesis, o lo que es lo mismo, Síntesis Autopropagada a Alta Temperatura.

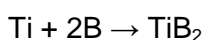
La tecnología SHS [57] es un método de combustión que se fundamenta en el aprovechamiento de la energía química que se produce en las reacciones exotérmicas. De este modo, se parte de una serie de reactivos a los que se comunica cierta cantidad de energía. Dicha energía provoca que se inicie la reacción exotérmica, y una vez esta ha comenzado, será la propia energía producida la que permita convertir los reactivos en productos.

Principalmente, existen tres tipos de reacciones SHS desde el punto de vista químico:

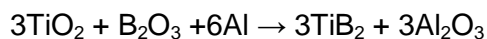
- 1) Reacción térmica del tipo oxidación-reducción, por ejemplo:



- 2) Reacción de formación de compuestos a partir de polvos elementales:



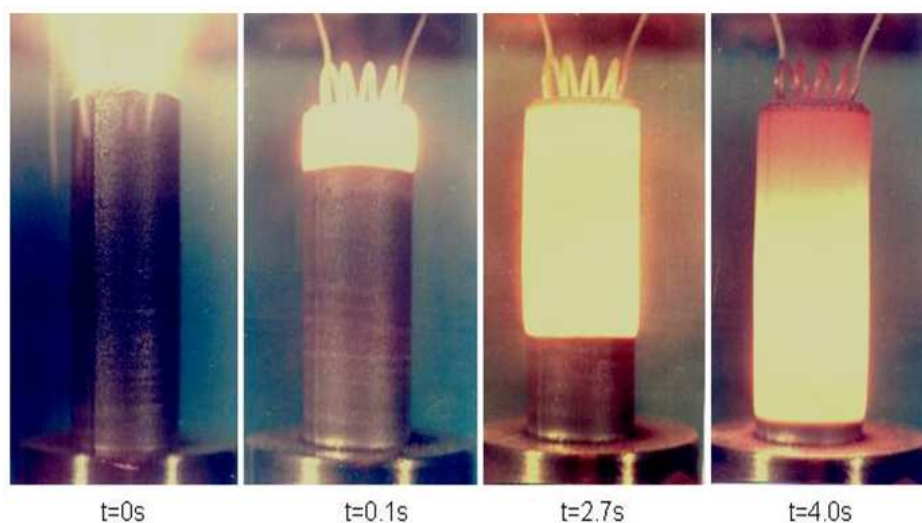
- 3) Reacción mixta: reacciones térmicas y de formación de compuestos:



Los mecanismos mediante los cuales se puede producir la reacción son dos:

#### 1.2.2.2.4.1 Reacción mediante un frente de onda (ignición forzada)

El inicio de la reacción se produce en un punto de la mezcla, propagándose a todo el material con un frente de onda estacionario. El método comienza con la ignición de una mezcla de polvo mediante algún método, como, por ejemplo, una resistencia eléctrica, por esta razón también se lo denomina **método de ignición forzada**. Una vez se ha producido la ignición, la primera capa de polvo recibe la energía suficiente para empezar a reaccionar químicamente. Esta reacción es a su vez exotérmica, por lo que comunica energía a la siguiente capa de material. De esta forma, la reacción se va propagando a lo largo de todo el material, formándose el producto final, como se puede observar en la *Figura 10*.

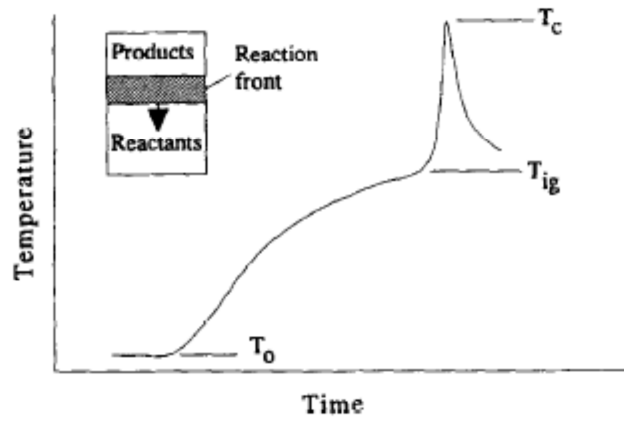


**Figura 10.** Reacción SHS de TiC (Imagen cedida por el centro tecnológico ruso ISMAN)

Cuando la onda alcanza el final de la pastilla, todo el material se encuentra en estado plástico, por lo que se puede aplicar presión para obtener productos densos. La velocidad de enfriamiento en estos procesos es muy rápida, lo que afecta en gran medida a las propiedades de los productos.

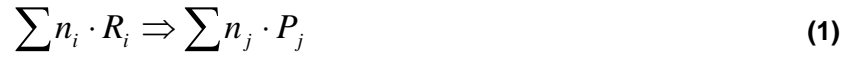
En el proceso de SHS se pueden definir las siguientes temperaturas [58] (ver Figura 11):

- Temperatura inicial ( $T_0$ ): es la temperatura de los reactivos antes de la ignición. En algunos materiales esta temperatura será la ambiental, pero en otros casos, será necesario precalentar los reactivos antes de la ignición, con el objetivo de obtener una reacción auto-sostenida.
- Temperatura de ignición ( $T_{ig}$ ): es la temperatura mínima a la cual se produce el inicio de la reacción, y a partir de ese momento no es necesario un aporte externo de energía.
- Temperatura adiabática de combustión ( $T_{ad}$ ): es la temperatura máxima de combustión si consideramos condiciones adiabáticas, es decir, que no hay pérdidas de calor al exterior (parámetro teórico).
- Temperatura de combustión ( $T_c$ ): es la máxima temperatura que se alcanza en la reacción en condiciones reales (no adiabáticas).



**Figura 11.** Representación esquemática de la curva temperatura-tiempo durante una reacción SHS

Una reacción SHS se puede definir de la siguiente forma:



Donde R y P se refiere a reactivos y productos respectivamente, y n son los coeficientes estequiométricos correspondientes. La energía necesaria para calentar los reactivos hasta la temperatura de ignición sería:

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0 - T_{ig}} n_i L(R_i), \quad (2)$$

Siendo  $C_p$  el calor específico de los reactivos y L la entalpía de transformación de fase. También se puede definir el calor que se genera en la reacción como la variación de entalpía a la temperatura de ignición  $\Delta H(T_{ig})$ . Una vez comienza la reacción de propagación, la energía necesaria para calentar los reactivos (entre  $T_0$  y  $T_{ig}$ ) viene comunicada por la reacción exotérmica de los productos (variación de energía entre  $T_{ig}$  y  $T_{ad}$ , es decir  $H(P)$ ). De esta forma, se puede escribir que:

$$\Delta H(T_{ig}) = - [H(P) + H(R)]. \quad (3)$$

Donde  $H(P)$  es:

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig} - T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j), \quad (4)$$

Si suponemos un proceso sin precalentamiento ( $T_0$  sería 298 K), se podría escribir que:



$$\Delta H(T_{ig}) = \Delta H(298) + \int_{298}^{T_{ig}} [\sum n_j C_p(P_j) - \sum n_i C_p(R_i)] dT + \left[ \sum_{298 - T_{ig}} n_j L(P_j) - \sum_{298 - T_{ig}} n_i L(R_i) \right], \quad (5)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2, 4 y 5 en la ecuación 3 y reajustando, se puede llegar a:

$$\Delta H(298) + \int_{298}^{T_{ad}(298)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{298 - T_{ad}(298)} n_j L(P_j) = 0. \quad (6)$$

Como  $C_p$  no presenta gran sensibilidad en función de la temperatura, se puede decir que la temperatura adiabática presenta una relación bastante lineal con respecto a  $\Delta H(298) / \sum n_j C_p(P_j)(298)$ . Se ha demostrado empíricamente que **una reacción no es autosostenida** para valores de  $\Delta H(298) / \sum n_j C_p(P_j)(298)$  menores de 2000K, lo que se corresponde **con una temperatura adiabática de 1800K** [58]. En el apartado 3 se presentará un estudio termodinámico para la reacción entre Ti y Al.

En cuanto a la modelización del proceso de SHS para aluminuros de metales de transición destaca el trabajo de Gennari y colaboradores [59].

Existen varios trabajos que han estudiado la formación de TiAl mediante SHS [60, 61, 62, 63, 64, 65]. Estos trabajos se han centrado en aspectos como el efecto de la temperatura de precalentamiento o el efecto de la densidad en verde sobre las características del producto final. En todos estos ensayos, al realizarse las pruebas en ausencia de carga, el producto obtenido es una espuma. También se ha estudiado:

- la posibilidad de realizar la reacción SHS y la posible soldadura simultánea a otros materiales como NiAl, compuestos carbono-carbono [66], etc,
- la ignición de la reacción SHS mediante la aplicación de microondas [67],
- la formación de materiales basados en el sistema Ti-Al-Si, que presenta interesantes propiedades contra la oxidación [68],
- la adición de elementos que aumenten la temperatura de la reacción como el  $B_4C$  [69].

#### 1.2.2.2.4.2 Reacción mediante explosión térmica

El inicio de la reacción se produce en toda la mezcla a la vez, siendo la temperatura homogénea en toda ella. En este caso, se calienta toda la muestra hasta que se alcanza la temperatura a la cual la reacción se activa automáticamente.

Este método tiene **cierta similitud con la sinterización reactiva** ya que se suelen utilizar equipos similares (Prensas Calientes y HIP) y en ambos casos se realiza un ciclo térmico y de presión, en el cual el material se densifica y reacciona. Sin embargo, se pueden establecer algunas diferencias:

- En la explosión térmica, el material únicamente se calienta hasta el punto en el que empieza la reacción química, a partir de ese momento, será la propia energía de la reacción la que permita la conversión de reactivos en productos. Sin embargo, en la sinterización reactiva el material se suele calentar a la temperatura más adecuada para obtener la sinterización y reacción completa, independientemente de que la reacción sea exotérmica o endotérmica. Al ser un proceso basado en la difusión, los procesos de sinterización reactiva suelen ser muchos más largos y se llevan a cabo a temperaturas más altas.

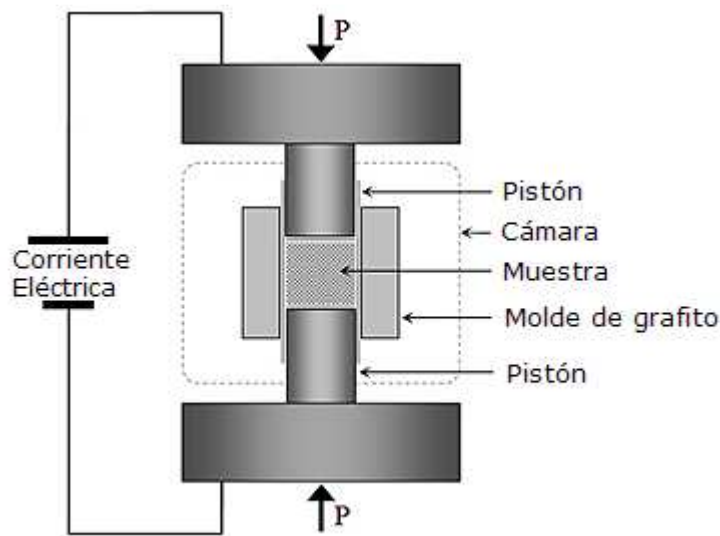
En cuanto a la obtención de TiAl mediante explosión térmica [70, 71, 72], hay que indicar que la temperatura a la que empieza la reacción coincide con la de fusión del aluminio. Existen pocos estudios utilizando esta metodología. El proceso para obtener materiales densos se puede llevar a cabo en Prensas Calientes, aunque también se podría utilizar tecnología microondas [73].

#### 1.2.2.2.5 SPS ("Spark Plasma Sintering")

Existen numerosas técnicas de sinterización de materiales mediante el paso de corriente eléctrica [93] y a lo largo del tiempo se las ha denominado de diferentes formas. Una de las más comunes es FAST (Field Assisted Sintering Techniques). La mayor diferencia entre ellas suele ser el periodo durante el que se aplica la corriente eléctrica [74]. De este modo, hay técnicas como el SPS (Spark Plasma Sintering) en el que la corriente se aplica durante varios segundos (incluso minutos), mientras que en otras como el EDS (Electro Discharge Sintering) la corriente únicamente se aplica entre  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  s.

Aunque el nombre en inglés más común que recibe esta tecnología es "Spark Plasma Sintering", en la bibliografía también se pueden encontrar otros nombres como "Plasma-assisted sintering", "pulsed electric current sintering", electroconsolidation, etc. De hecho, el nombre SPS genera cierta polémica, ya que hace referencia a la formación de un plasma en la muestra, aunque la existencia de dicho plasma no ha sido probada experimentalmente [75, 76].

Los equipos de SPS fueron patentados en Estados Unidos en la década de los 70 [77, 78]. Actualmente existen varios fabricantes de equipos entre los que destacan FCT en Alemania y Sumitomo en Japón. Los equipos de SPS suelen estar formados por un molde, generalmente de grafito, a través del cual se hace pasar la corriente eléctrica (ver *Figura 12*). Además, se aplica carga uniaxial durante el ciclo para mejorar el proceso de densificación. La corriente que se aplica suele ser de decenas de voltios pero de gran intensidad (miles de amperios). Además, la corriente puede ser corriente continua, alterna o por pulsos.



**Figura 12.** Esquema de un equipo de SPS

La principal ventaja que presenta el SPS sobre los métodos de sinterización convencional es que la duración de los procesos de sinterización es mucho menor, y se pueden alcanzar velocidades de calentamiento y enfriamiento muy rápidas (entre 100-1000°C/min).

Además de las posibles ventajas económicas que puede suponer una reducción significativa del tiempo de sinterización, hay otras características que hacen a estos métodos especialmente interesantes [79]:

- En muchos casos se reduce la temperatura de sinterización de los materiales.
- Se pueden obtener tamaños de grano más pequeños.
- Se pueden obtener materiales con altas densidades

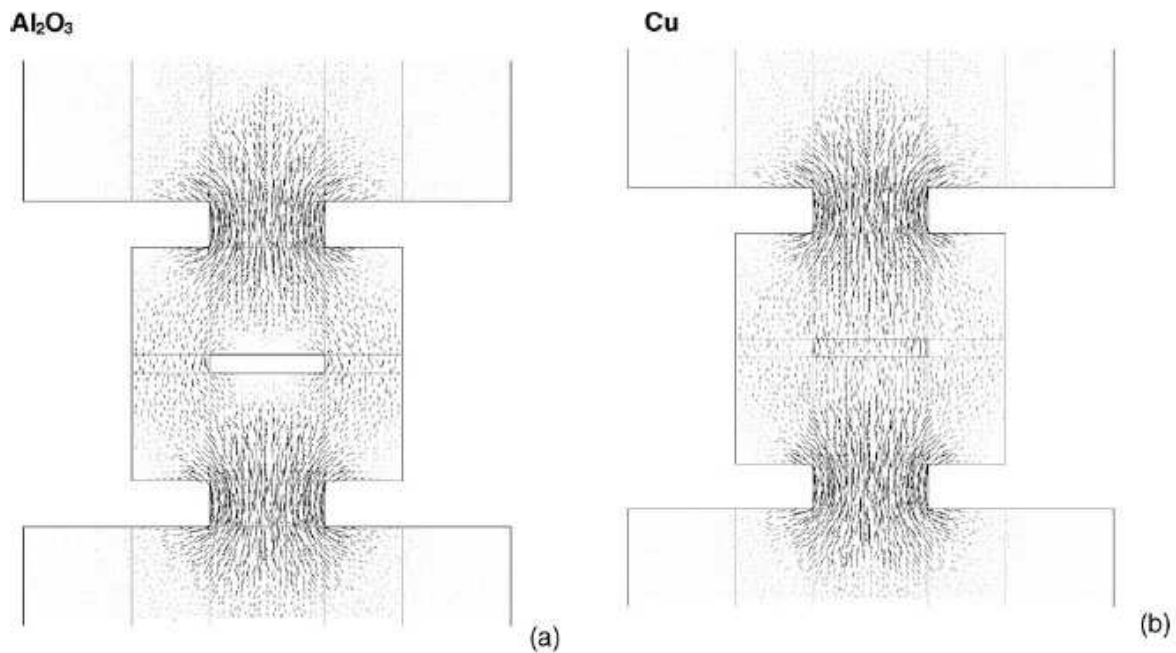
El mecanismo que explica estas características singulares del SPS está siendo motivo de estudio de diferentes investigadores. Algunos autores [79] indican que se produce un

sobrecalentamiento en el exterior de las partículas de polvo debido al efecto de la corriente eléctrica, este sobrecalentamiento localizado provocaría una densificación más eficiente y a temperaturas inferiores. En cuanto a los mecanismos de densificación que se producen, se han indicado diferentes posibilidades dependiendo del material [80]: deformación plástica, difusión de las fronteras de grano, vaporización condensación, etc.

Mediante SPS se han consolidado y sintetizado diferentes familias de materiales, entre los que destacan: metales [81], intermetálicos [82, 83], carburos [84, 85], óxidos [86, 87], materiales graduales [88], composites [89, 90], uniones disimilares [91, 92], etc.

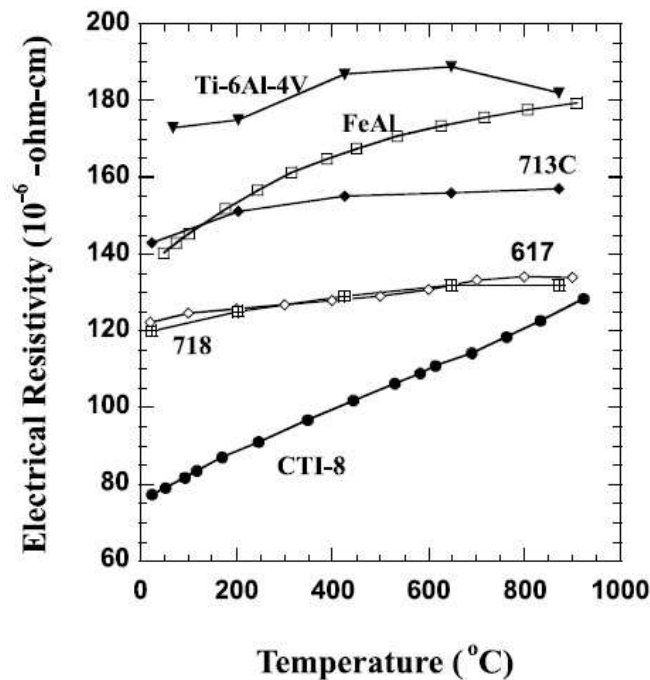
El mayor inconveniente de esta tecnología suele ser el pequeño tamaño de las muestras que se pueden obtener, ya que se necesita una gran intensidad de corriente para calentar las muestras [93].

Otro aspecto importante a la hora de considerar el proceso de SPS es la conductividad eléctrica del material que se quiere sinterizar. En materiales no conductores, la corriente tiende a pasar por el molde de grafito, de forma que el calentamiento se produce en gran medida por conducción térmica. Sin embargo, con polvos conductores la corriente tiende a pasar por el material y el calentamiento se produce por efecto Joule. En la *Figura 13* se muestra una comparativa entre el flujo de corriente en un material no conductor como la alúmina y otro conductor como el cobre, extraída del trabajo de Anselmi-Tamburini [161].



**Figura 13.** Distribución de corriente en materiales: a) no conductores (alúmina) y b) conductores (cobre)

En el caso de las aleaciones de TiAl, la resistencia eléctrica del material es claramente inferior a la del grafito. La resistividad eléctrica del grafito utilizado está sobre los 1320 microOhm cm, mientras las resistencias eléctricas de las fases  $\gamma$  y  $\alpha_2$  son del orden de 50 a 200 microOhm cm respectivamente [94]). Sin embargo, hay que tener en cuenta que en un primer momento el polvo de metal presenta porosidad, lo que disminuye en gran medida la conductividad. Es esperable que en un primer momento la corriente tienda a pasar principalmente por el grafito y cuando el material esté densificado sea un proceso más parecido al de la *Figura 13B*. Es interesante destacar que la resistividad eléctrica de las aleaciones de TiAl aumenta con la temperatura y es menor que la de otras aleaciones clásicas de titanio como la Ti-6-4 (ver *Figura 14*).



**Figura 14.** Resistividad eléctrica de varios materiales metálicos en función de la temperatura. CTI-8 se corresponde con la aleación de TiAl Ti-45Al-4(Nb, W, B) [182]

Existen varios estudios interesantes sobre la obtención de aleaciones basadas en  $\gamma$ -TiAl mediante SPS [95, 96, 97, 98, 99, 100, 101]. En estos trabajos se han estudiado algunos aspectos del proceso de sinterización aunque no hay muchos datos de propiedades mecánicas [102, 103, 104]. En este aspecto destacan los artículos del grupo del profesor Couret [105, 106, 107], que muestran resultados prometedores en ensayos de tracción y fluencia.

En la mayoría de estos estudios se ha trabajado con polvos aleados por atomización como materia prima, por lo que no hay reacción química exotérmica durante el proceso.

También se han utilizado polvos aleados mecánicamente [108, 109, 110] y existen unos pocos estudios que trabajan con polvos elementales [111, 101]. Parece que la densificación de polvos elementales se puede realizar a menor temperatura que para polvos aleados. Para estos últimos, aunque existen artículos con propiedades como tenacidad e impacto [112], no se han encontrado datos de propiedades a tracción y fluencia.

### 1.2.3 **Post-tratamientos y mecanizado**

Una vez obtenido un material denso y con una forma de terminada, se llevan a cabo una serie de etapas:

- Tratamientos térmicos.- Con el objetivo de ajustar la microestructura del material se suelen realizar una serie de tratamientos térmicos. Destaca la utilización de tratamientos térmicos para reducir el tamaño de grano. Estos procesos suelen consistir en un calentamiento por encima de la temperatura de transición  $\alpha$ , un templado y un posterior envejecimiento en la zona  $\alpha+\gamma$  (ver diagrama de fases en *Figura 1*) [113].
- Prensado isostático en caliente.- Esta etapa se utiliza para eliminar posible porosidad residual. Se suele utilizar sobre todo para piezas obtenidas mediante fundición.
- Mecanizado.- Para obtener piezas finales con las tolerancias adecuadas, suele ser necesaria una etapa final de mecanizado. Al igual que otras aleaciones de titanio, el mecanizado es difícil debido a la baja conductividad térmica y a la alta reactividad química. Comparado con aleaciones convencionales de titanio como la Ti-6-4, la conductividad térmica es mayor debido a la presencia de más aluminio, sin embargo, la ductilidad es bastante inferior. Este hecho hace sea un material más difícil de mecanizar que una aleación convencional de titanio [114]. El mecanizado es uno de los aspectos clave a mejorar en estos materiales.

## 1.3.- **APLICACIONES**

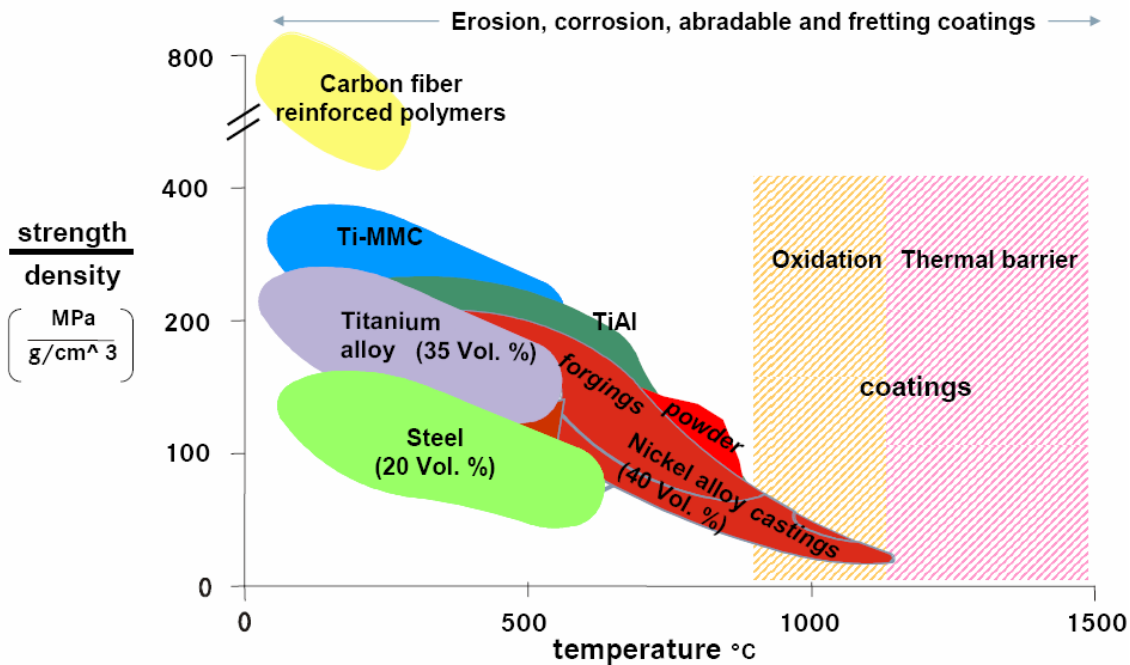
Las principales aplicaciones de estos materiales se encuentran en:

- Aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales
- Aplicaciones en automoción

### 1.3.1 **Aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales**

Debido a su combinación de propiedades, sobre todo a alta temperatura, las aleaciones basadas en  $\gamma$ -TiAl han suscitado un gran interés a los grandes fabricantes de motores aeronáuticos [115, 116]. Incluso algunos de ellos han desarrollado sus propias composiciones, por ejemplo, General Electric (GE) ha estudiado en profundidad la aleación Ti-48Al-2Cr-2Nb, mientras que Pratt & Whitney se ha centrado en la Ti-47Al-2Mn-2Nb-0.8 TiB<sub>2</sub> y Rolls Royce en la Ti-45Al-8Nb.

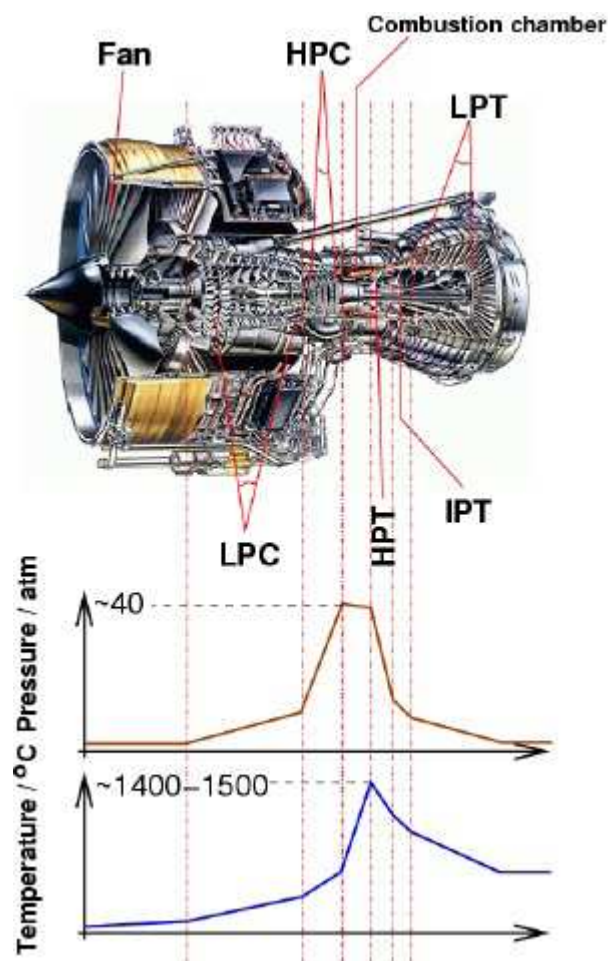
Su aplicación tiene interés entre 600 y 800 °C (*Figura 15*), ya que a estas condiciones muestra una interesante combinación de propiedades frente a las aleaciones base níquel (importante reducción de peso).



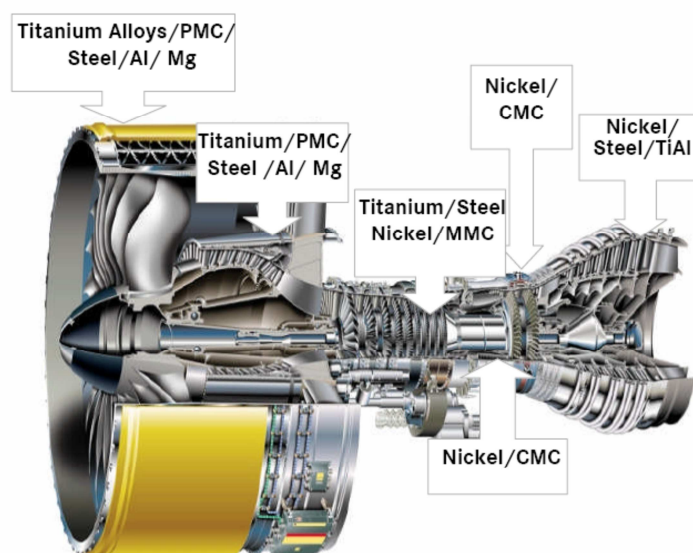
**Figura 15.** Resistencia específica de los materiales en función de la temperatura [117]

Dentro de un motor aeronáutico (*Figura 16*) existen diferentes partes donde se pueden aplicar aleaciones de TiAl, siempre que no se excedan los 800 °C. De todos modos, excluyendo las zonas más cercanas a la cámara de combustión (en las que sería necesario utilizar aleaciones base níquel), existen diferentes posibles lugares para la aplicación de las aleaciones de TiAl.





**Figura 16.** Motor aeronáutico (fuente MTU)



**Figura 17.** Materiales de aplicación en motores aeronáuticos

En *Figura 17* se presentan los materiales más comunes en las diferentes partes del motor aeronáutico. Se puede observar, que en principio la zona más prometedora es la turbina de baja presión, ya que la temperatura es demasiado alta para las aleaciones de titanio y la aplicación de TiAl podría reducir el peso frente a las superaleaciones. También se podría utilizar en zonas del compresor.

De este modo, las partes del motor que se están desarrollando con mayor interés son los álabes de turbinas y compresores.

- General Electric ha fabricado de TiAl turbinas de baja presión (LPT) para el motor GEnx, que se están utilizando desde finales de 2010 en aviones Boeing 787. GE está trabajando conjuntamente con la empresa americana Precision Castparts (PCC) para el desarrollo de estos materiales. Estas turbinas fueron desarrolladas mediante “investment casting”. Esta incorporación al mercado tiene una gran importancia, ya que aunque las aleaciones de TiAl se han estado estudiando durante 30 años (con proyectos importantes como el IMPRESS en Europa y el IHPTET CAESAR en EEUU), hasta el momento, en aeronáutica, únicamente se habían aplicado en recubrimientos y algunas piezas discretas de aviones militares.
- Rolls Royce, junto con varios centros de investigación, están haciendo un gran esfuerzo para la certificación y ensayo de álabes de turbina, álabes de compresores y válvulas de TiAl, que llevarán a aplicaciones comerciales en un corto periodo de tiempo. El centro alemán Helmholtz-Zentrum ha desarrollado varios métodos de fabricación para la obtención de estas aplicaciones y suelen incorporar etapas de extrusión y forja.

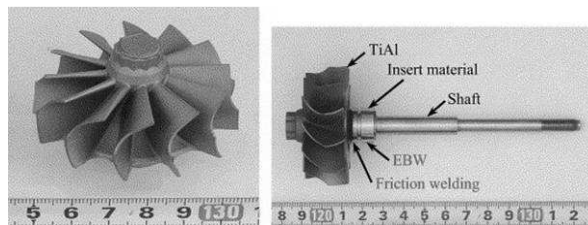
También se han fabricado otros componentes a partir de aleaciones de TiAl [118, 119]. En muchos casos, la llegada al mercado de estos productos dependerá en gran medida de la capacidad de reducción de costes del procesamiento (bien fundición o trabajado en caliente):

- carcasas de compresores: denominado T-700 y desarrollado por GE mediante fundición.
- difusores radiales desarrollados por PCC mediante fundición
- divergent flaps fabricados a partir de láminas de TiAl obtenidas mediante extrusión o forja (proceso de Plansee).
- partes de la tobera de salida para motores de gran tamaño para High Speed Civil Transport.

En cuanto a las aplicaciones aeroespaciales, tanto en Estado Unidos como en Europa se ha investigado con bastante interés la posibilidad de fabricar láminas y placas de  $\gamma$ -TiAl. Para la fabricación de estas placas se ha estudiado el proceso de laminado en caliente [120]. El principal problema de estas láminas suele ser la falta de homogeneidad en la composición, lo que provoca una gran variabilidad en las propiedades mecánicas. De todos modos, se han obtenido resultados interesantes, que se pueden utilizar en la fabricación de sistemas de protección térmica o estructuras de nido de abeja.

### 1.3.2 Aplicaciones en automoción

Actualmente, las aleaciones de TiAl se utilizan en varias aplicaciones en automoción. El ejemplo más representativo son los turbocompresores fabricados por la empresa Mitsubishi (*Figura 18*). La primera generación de dichos turbocompresores se instaló en unos 9.000 vehículos, mientras que la segunda (Mitsubishi Lancer 2003) se implantó en unos 20.000. En la actualidad, hay otros constructores de vehículos que ya están fabricando este tipo de piezas de TiAl. Es importante indicar que para el diseño de turbocompresores se puede admitir una ductilidad bastante reducida, lo que hace que estas aleaciones sean muy adecuadas para esta aplicación. Los compresores de TiAl se suelen fabricar mediante moldeado en contra gravedad.

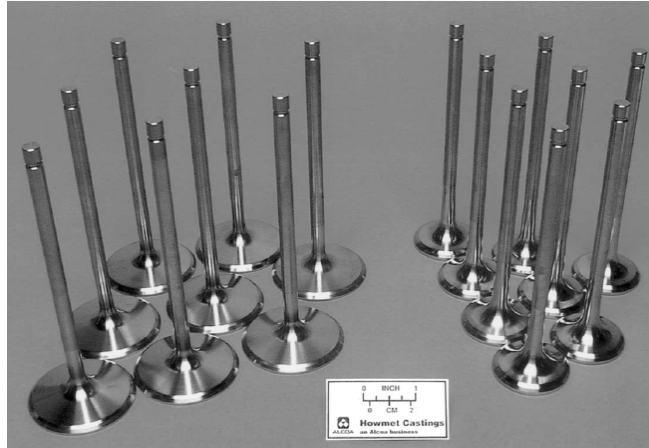


**Figura 18.** TiAl turbocompresor

Otra aplicación que se ha estudiado con gran interés son las válvulas de escape [121, 122]. Estas válvulas (ver *Figura 19*) se fabrican mediante fundición a la cera perdida y su principal inconveniente es que debido al ambiente corrosivo y a la alta temperatura, sus propiedades se reducen de una forma importante. Parece que será necesario aplicar un tratamiento superficial.

Además, en el campo de la Fórmula 1, también se han estado utilizando válvulas de TiAl producidas mediante métodos termo-mecánicos. Los materiales fabricados mediante estas rutas tecnológicas suelen tener buenas propiedades, pero los altos costes de producción han limitado en gran medida el uso en automóviles de serie. Hoy en día, se están estudiando métodos de fabricación que reduzcan los costes de fabricación, de forma que las aleaciones de TiAl se

puedan utilizar en un mayor número de aplicaciones. Entre estos métodos, los que parece que están recibiendo mayor interés son la fundición y la pulvimetalurgia [3].



**Figura 19.** Valvulas de escape producidas por Howmet [116]

# **CAPÍTULO 2**

## **TÉCNICAS EXPERIMENTALES**



## 2.- CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1.- MATERIAS PRIMAS

La composición que se va a utilizar en este estudio es 48Ti-48Al-2Cr-2Nb (% atómico). En los tres métodos de fabricación se ha investigado el uso de polvos elementales. Además, en el método de SPS también se han utilizado polvos pre-aleados, obtenidos mediante atomización por gas.

En cuanto a los **polvos elementales**, fue necesario adquirir polvos de titanio, aluminio, cromo y niobio. Los polvos de titanio, cromo y niobio fueron adquiridos a la empresa ALFA-AESAR y el polvo de aluminio a la empresa POMETON.

A la hora de la compra de las materias primas se tuvo en cuenta sobre todo el tamaño de partícula y la pureza del material. Se intentó utilizar polvos con pequeño tamaño de partícula, para facilitar el proceso de reacción. A su vez se intentaron adquirir polvos de alta pureza, ya que la presencia de partículas de otros elementos puede suponer defectos en el material final.

En la *Tabla 2* y *Tabla 3* se recogen las composiciones químicas, la pureza y los tamaños de partícula de los diferentes polvos:

**Tabla 2.** Composición química del polvo elemental

Polvo	Ti	Al	Cr	Nb	O	H	C	N
<b>Titanio</b>	99,7	-	-	-	0,229	0,02	0,018	0,016
<b>Aluminio</b>	-	99,5	-	-	-	-	-	-
<b>Niobio</b>	-	-	-	99,8	0,01	0,0006	0,004	0,003
<b>Cromo</b>	-	0,002	99,89	-	0,067	-	0,005	0,035

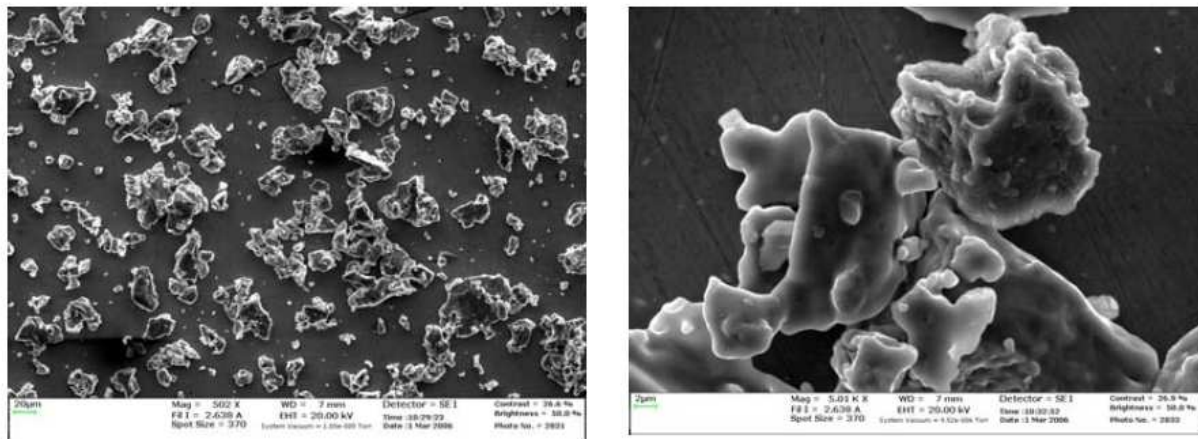
**Tabla 3.** Pureza y tamaños de partícula de los polvos elementales

Material	Tamaño de partícula	Pureza
Titano	-200 mesh, <75µm	99,5%
Cromo	-325 mesh <45µm	99%
Niobio	-325 mesh, <45µm	99,8%
Aluminio	< 200µm	99,5%

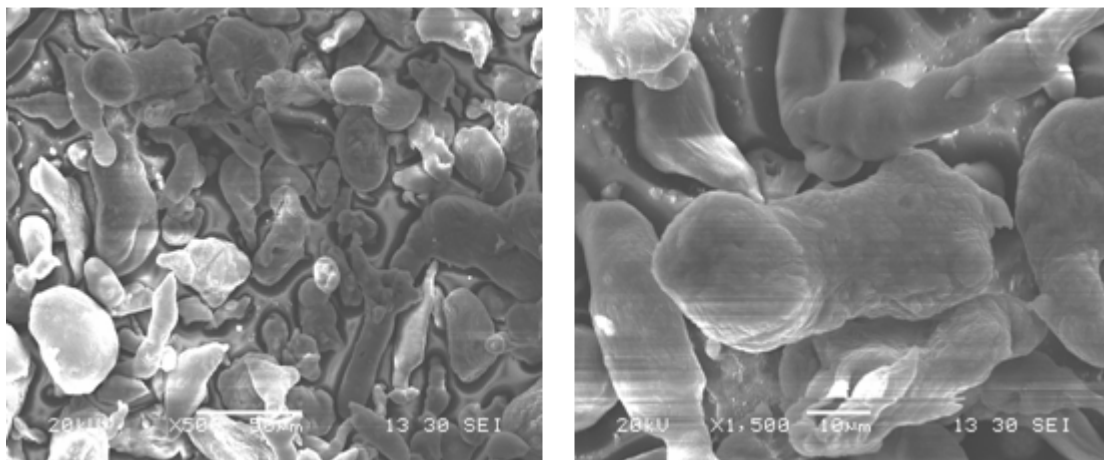
Es importante destacar que, según la ficha técnica del material, el contenido de oxígeno del titanio era alrededor de las 2300 ppm. También se analizó el contenido de oxígeno de la mezcla

que se va a utilizar en este trabajo (Ti-48Al-2Cr-2Nb), y el resultado del contenido de oxígeno fue de 3000-4000 ppm.

En las siguientes figuras se pueden observar las imágenes de los diferentes materiales mediante microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM).

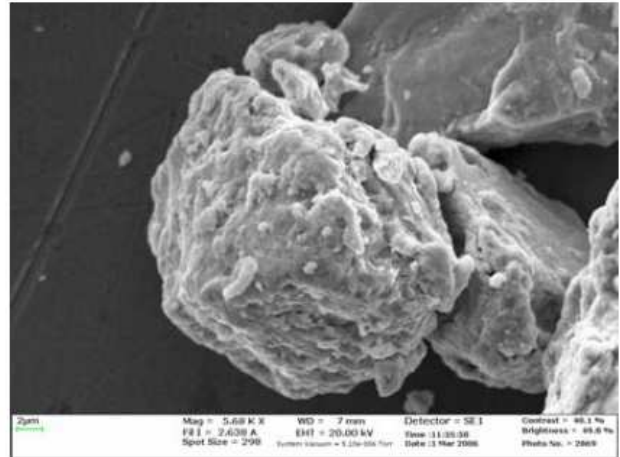
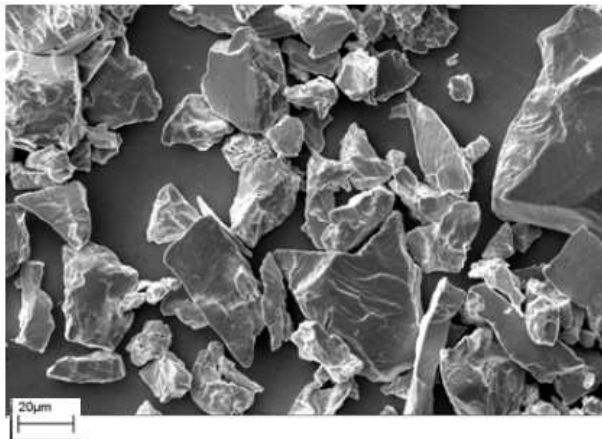


**Figura 20.** Imágenes del polvo de titanio mediante SEM

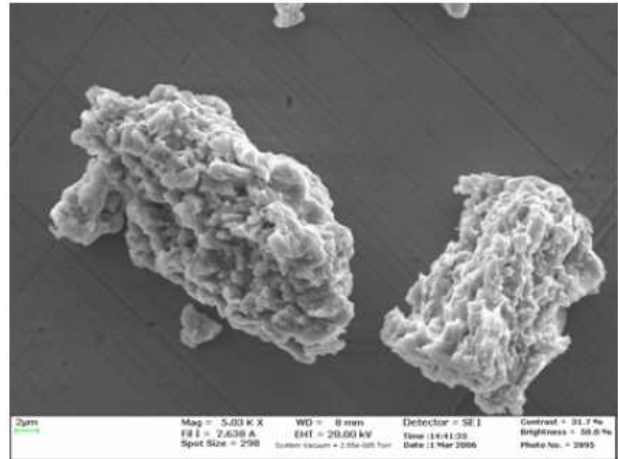
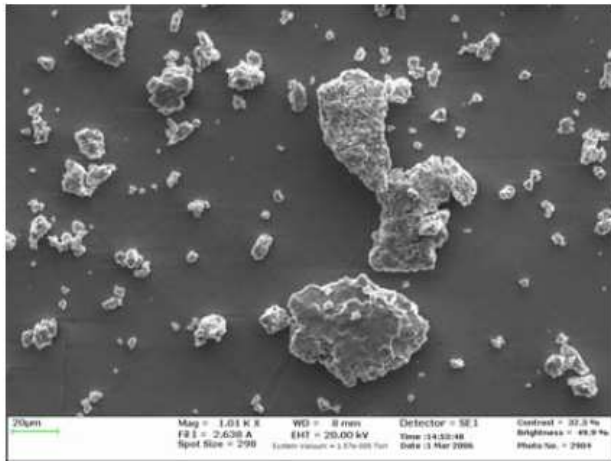


**Figura 21.** Imágenes del polvo de aluminio mediante SEM





**Figura 22.** Imágenes del polvo de niobio mediante SEM



**Figura 23.** Imágenes del polvo de cromo mediante SEM

Los tamaños de partícula se corresponden con los suministrados por el fabricante. El polvo de titanio muestra partículas muy irregulares y de aristas redondeadas, con una amplia distribución de tamaños. El polvo de aluminio muestra gran cantidad de partículas alargadas, algunas de ellas de gran tamaño (>100 micras). Los polvos de niobio y cromo muestran partículas de pequeño tamaño, aunque algunas de ellas forman aglomerados. Las partículas de Nb muestran caras planas, mientras que las de Cr son redondeadas.

**En cuanto al polvo aleado, se utilizaron dos granulometrías diferentes (menor de 150 micras y menor de 45 micras).** Los materiales fueron adquiridos a la empresa TLS.

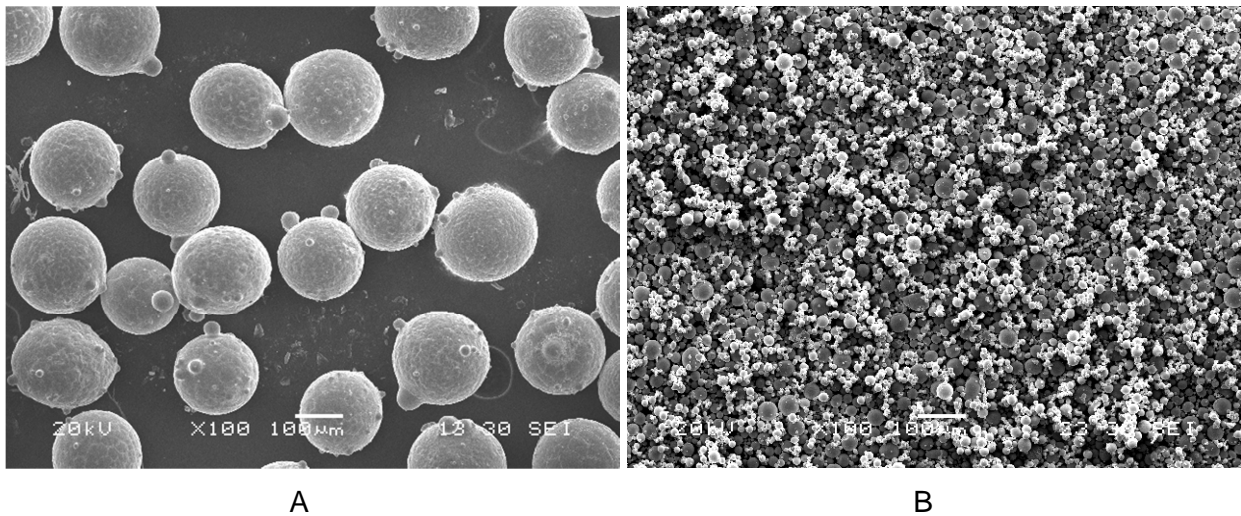
La composición química de los dos tipos de polvo se puede observar en la *Tabla 4*. Destaca el bajo contenido de oxígeno, menor de 800 ppm.

**Tabla 4.** Composición química del polvo pre-aleado (% en peso)

Polvo	Ti	Al	Cr	Nb	O	N	C	Fe
<b>Polvo &lt;150 micras</b>	~59,5	33,5-34,5	2,2-2,6	4,5-5,1	<0,08	0,02	0,015	0,06
<b>Polvo &lt;45 micras</b>	~59,5	33,5-34,5	2,2-2,6	4,5-5,1	<0,08	0,001	0,004	0,039

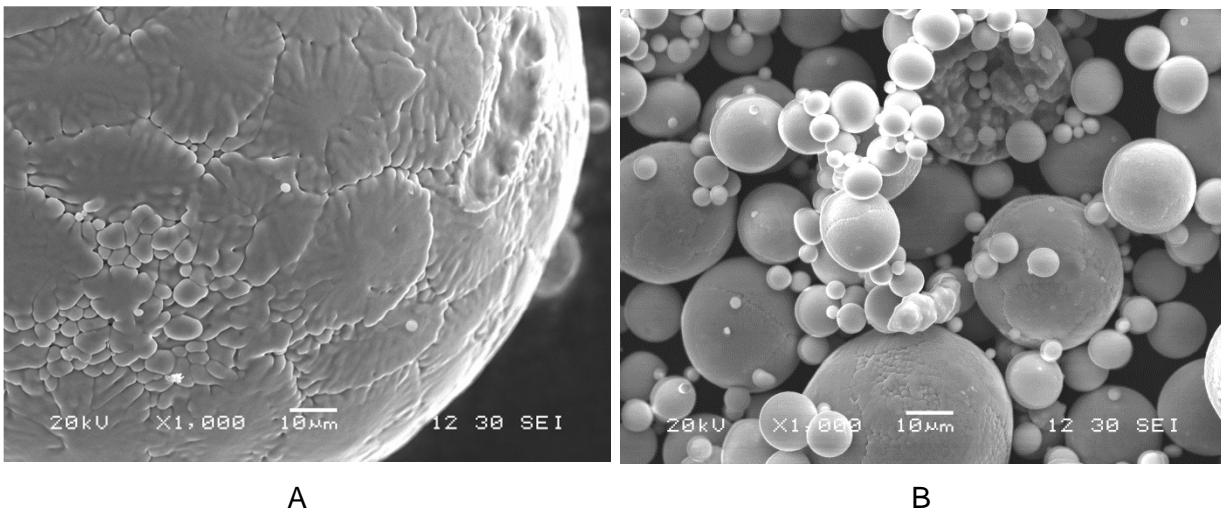
En el análisis SEM del polvo aleado por gas (*Figura 24*) se puede observar que, en ambos casos, la forma de las partículas es esférica.

En el caso del polvo < 150 micras, el tamaño de las partículas es muy homogéneo, aunque también se pueden observar otras pequeñas partículas adheridas a la superficie de las de mayor tamaño.



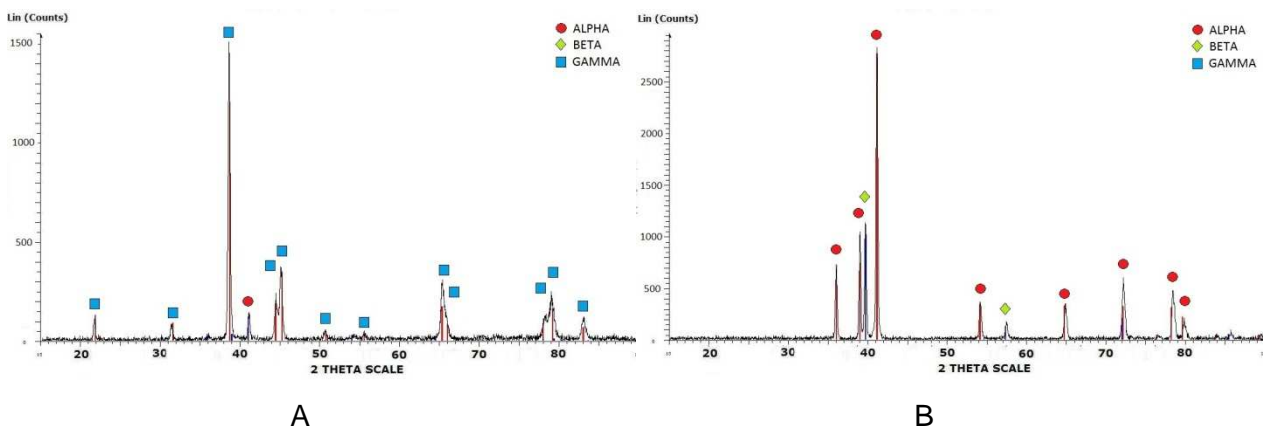
**Figura 24.** Imágenes del polvo pre-aleado mediante SEM: A) Polvo menor de 150 micras X100, B) Polvo menor de 45 micras X100

Si se observan las partículas con mayor detalle (ver *Figura 25*), se puede determinar que, en ambos casos, están formadas por un aglomerado de otras partículas de mucho menor tamaño. En el polvo de mayor tamaño es posible observar la estructura dendrítica (*Figura 25*) que suele formarse en procesos de atomización en los que la velocidad de enfriamiento no es muy rápida [123]. El polvo menor de 45 micras presenta una distribución de tamaños más variada.



**Figura 25.** Imágenes del polvo pre-aleado mediante SEM: A) Polvo menor de 150 micras X1000, B) Polvo menor de 45 micras X1000

Desde el punto de vista de fases cristalográficas, ambos materiales presentan claras diferencias. El polvo menor de 150 micras presenta únicamente las fases de equilibrio ( $\alpha_2$  y  $\gamma$ ), mientras que en el polvo menor de 45 micras presenta la fase alpha como mayoritaria y aparece la fase beta como secundaria. Los polvos obtenidos mediante atomización suelen sufrir velocidades de enfriamiento muy rápidas, esto provoca que aparezcan fases de no equilibrio como la fase beta [124] que se observa claramente en el polvo menor de 45 micras.



**Figura 26.** Difracción de rayos X: A) Polvo aleado < 150 micras, B) Polvo aleado < 45 micras

## 2.2.- **MÉTODOS DE PROCESADO**

Todos los métodos de fabricación utilizados en este trabajo están formados por las siguientes etapas:

- **Proceso de mezclado:** el objetivo de esta etapa fue la distribución homogénea de los elementos dentro de la mezcla inicial. Esta etapa se realiza únicamente con los polvos elementales, los polvos aleados ya tienen una composición homogénea en cada partícula.
- **Compactación en verde (en frío):** antes del proceso de reacción se realizó una etapa de compactación en frío, para facilitar el contacto entre las partículas y facilitar la reacción entre ellas. A la compactación en frío también se la suele denominar compactación en verde.
- **Proceso de síntesis-compactación:** En el caso de los procesos de SHS y SPS con polvo elemental, en esta etapa se realizó tanto la síntesis del intermetálico como la compactación para obtener un material denso. En el caso del SPS con polvo aleado, únicamente se realiza la sinterización y compactación del material, no hay reacción química.
- **Post-tratamientos:** una vez sintetizado el material se realizaron otros tratamientos para reducir la porosidad y/o ajustar la microestructura.

### 2.2.1 **Proceso de mezclado**

El pesaje de los polvos se realizó con una balanza Scaltec GMBH con una precisión de 0,001 g.

En el caso de los **polvos elementales**, las composiciones en peso de los diferentes elementos se presentan en la *Tabla 5*:

**Tabla 5.** Composiciones en peso de los diferentes elementos

Material	% en peso
Titano	59,20
Aluminio	33,30
Cromo	2,70
Niobio	4,80

La mezcla de los polvos se realizó mediante el método de mezclado en seco. En este proceso se empleó un mezclador giratorio: túbula tipo T2C (*Figura 27*). Los polvos metálicos se introdujeron en un bote de polietileno con bolas de alúmina que se posicionó posteriormente en el mezclador. El aparato se mueve en las tres direcciones del espacio, con el fin de producir una mezcla más homogénea. En la *Tabla 6*, se recogen los parámetros más importantes del proceso:

**Tabla 6.** Parámetros de mezclado

<b>Equipo de mezclado</b>	Túbula tipo T2C
<b>Tamaño del bote</b>	0,5 l
<b>Cantidad de mezcla</b>	100 g
<b>Medio de mezclado</b>	Bolas de alúmina
<b>Volumen del recipiente ocupado por las bolas</b>	1/3
<b>Velocidad de giro del mezclador</b>	42 r.p.m.
<b>Tiempo de mezclado</b>	2 h



**Figura 27.** Mezclador giratorio

Es importante ajustar el tamaño del bote con la cantidad de material que se desea mezclar. No es recomendable que el material y las bolas ocupen más de un tercio del volumen total del recipiente.

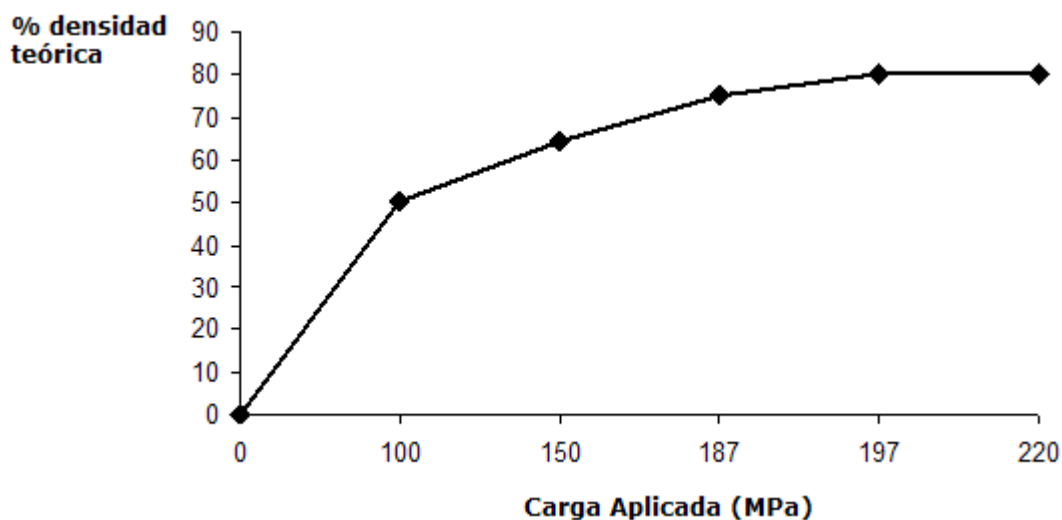
### 2.2.2 Compactación en verde

Dependiendo del método de síntesis, se utilizaron dos tipos de compactación en frío:

- Para el método SHS mediante ignición forzada se utilizó un molde cilíndrico de acero inoxidable, aplicando presión de forma uniaxial (*Figura 28*). Mediante este método se pudo obtener como máximo una densidad en verde cercana al 75 % del valor teórico (*Figura 29*), aplicando una carga de 200 MPa. Una vez realizado el proceso se obtuvieron pastillas de polvo compactado.



**Figura 28.** Prensa hidráulica uniaxial con molde de acero inoxidable



**Figura 29.** Densidad obtenida en verde en función de la carga aplicada

- Para el método de explosión térmica se utilizó un molde de grafito (forma rectangular), que luego se introdujo directamente dentro de la Prensa Caliente. Debido a la menor resistencia en frío del grafito en comparación con el acero, no se pueden aplicar cargas tan elevadas. La densidad máxima que se pudo obtener fue del 60% de la densidad teórica.
- En SPS, el polvo se introdujo dentro de un molde cilíndrico de grafito de 30 mm de diámetro. El proceso de compactación en verde se realizó dentro del propio equipo de SPS, que dispone de una prensa hidráulica. Los ensayos de escalado del proceso de SPS se realizaron en un molde de 110X110 mm.

En la *Tabla 7* se recogen las principales características de los proceso de prensado en verde.

**Tabla 7.** *Parámetros de compactación en verde*

PARÁMETRO	Ignición forzada	Explosión térmica	SPS
Equipo utilizado	Prensa hidráulica	Prensa hidráulica	Prensa hidráulica (dentro del propio equipo de SPS)
Material del molde	acero inoxidable	grafito	grafito
Dimensiones del molde	100 mm diámetro	80 X 40 mm	30 mm diámetro y 110X110 mm
Cantidad de mezcla (g)	150	100	10
Carga aplicada (MPa)	200	15	35
Densidad (% valor teórico)	70-75	60	65

Hay que destacar que la masa y las dimensiones de las muestras obtenidas por SPS son mucho menores que las obtenidas mediante los métodos de síntesis por combustión.

### **2.2.3 Proceso de síntesis-compactación**

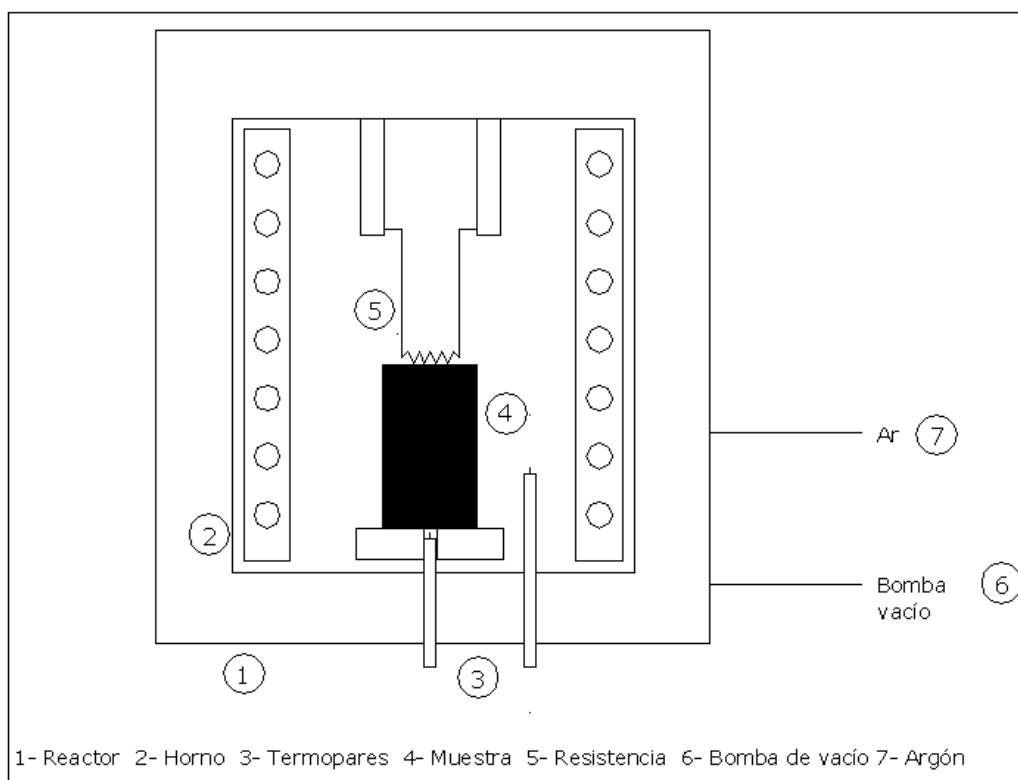
#### **2.2.3.1 SHS mediante ignición forzada (SHS-IF)**

##### **2.2.3.1.1 Ensayos sin compactación**

Antes realizar los ensayos con carga se realizaron una serie de ensayos previos sin la aplicación de presión durante el proceso de SHS. El objetivo de esas pruebas fue calcular algunos parámetros de reacción que son importantes a la hora de aplicar la carga. Para mayor información sobre la selección de dichos parámetros consultar la sección 3.1.1.2.

En la *Figura 30* se puede observar un esquema del montaje experimental empleado para los ensayos de ignición forzada sin carga.





**Figura 30.** Sistema experimental para los ensayos de ignición forzada sin carga

El proceso se realizó dentro de un reactor de acero inoxidable. Dicho recipiente está diseñado para soportar presiones de hasta 20 bar (*Figura 31*) y lleva una camisa de refrigeración con circulación de agua. Dentro del reactor se situó un horno tubular. La temperatura se controló mediante un termopar de control tipo S (PtRh-Pt) y un PLC. La muestra se situó sobre una base de alúmina. En contacto con ella se colocó una resistencia eléctrica de tungsteno para realizar la ignición y un termopar tipo C (WRe-WRe) para conocer la temperatura de la muestra. Para medir la velocidad de la reacción es necesario modificar el sistema, colocando tres termopares tipo C a diferentes alturas de la muestra.



**Figura 31.** Reactor SHS



Para evitar la oxidación de los materiales, el proceso se realizó en atmósfera protectora, en este caso argón. Por lo tanto, antes de iniciar el proceso y una vez cerrado el reactor, es necesario realizar varias purgas (se realizaron 3). En estas purgas, el reactor se llena de gas (2 bares) y se realiza un tiempo de vacío de  $10^{-1}$  mbar (10 min) entre etapa y etapa. Una vez finalizada la serie, el reactor se cargó a la presión deseada para el ensayo.

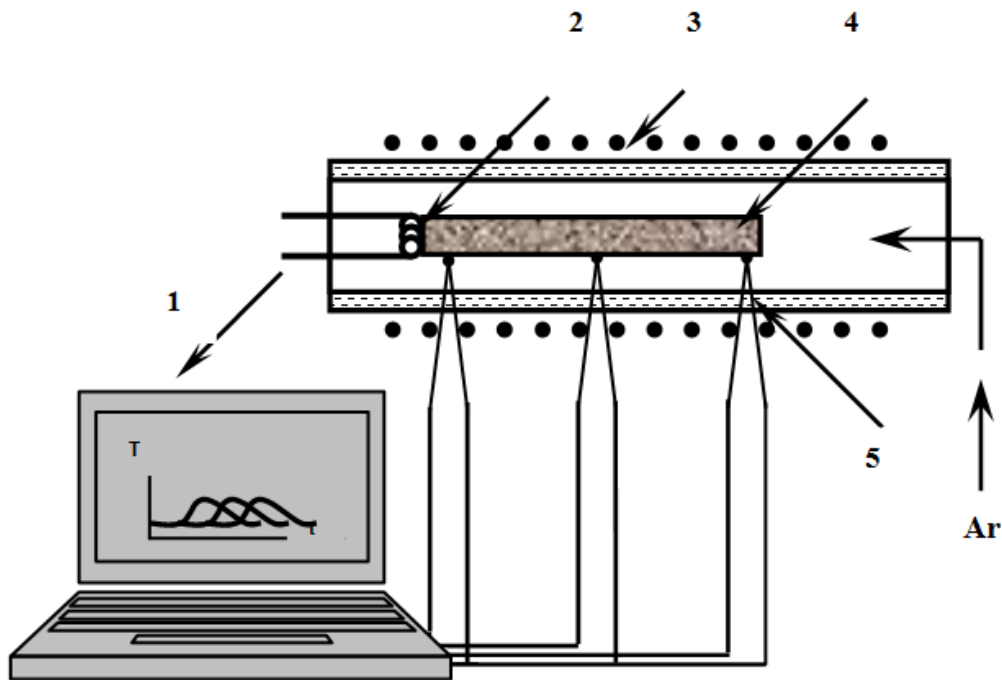
Como ya se ha indicado anteriormente, para que se produzca la reacción entre titanio y aluminio es necesario llevar a cabo un precalentamiento de la mezcla. Para ello se realizó un ciclo térmico, cuyos principales parámetros se encuentran en la *Tabla 8*. En este trabajo se han utilizado diferentes temperaturas de precalentamiento (200-500 °C). Cuando se alcanza la temperatura de precalentamiento, ésta se mantiene durante 15 min para asegurar la homogeneidad en todo el sistema. La velocidad de calentamiento utilizada en todos los ensayos fue de 20°C/min. Más información sobre la temperatura de precalentamiento se puede encontrar en el apartado de consideraciones termodinámicas (3.1.1.1).

**Tabla 8.** Parámetros del precalentamiento

<b>Velocidad de calentamiento</b>	20 °C/min
<b>Mantenimiento a temperatura máxima</b>	15 min
<b>Temperatura máxima</b>	200-600 °C
<b>Enfriamiento</b>	Libre

Una vez se alcanzó la temperatura de precalentamiento, se realizó la ignición de la muestra mediante una resistencia eléctrica de tungsteno. La corriente eléctrica utilizada se aplicó mediante una fuente de alimentación de corriente continua.

La medida de la velocidad de propagación se llevó a cabo con el sistema que se puede observar en la *Figura 32*. Se colocaron tres termopares a diferentes longitudes de la muestra y se calculó el tiempo que tardó el frente de onda en llegar a cada uno de ellos.



**Figura 32.** Cálculo de la velocidad del frente de onda:  
1-PC, 2-resistencia, 3-horno, 4-muestra, 5-termopar

#### 2.2.3.1.2 Ensayos con compactación

En cuanto a los ensayos de ignición forzada + compactación, el proceso se realizó en dos etapas:

- ❖ Etapa 1: Precalentamiento y transferencia al molde
  - La pastilla en verde se introdujo dentro de un horno para realizar el precalentamiento a la temperatura deseada. Para una mejor homogeneización térmica, el material se mantuvo durante 60 min a la temperatura máxima. La temperatura de precalentamiento fue de 350 °C.
  - A continuación, la muestra precalentada se sacó de la mufla y se introdujo dentro del molde de SHS (ver Figura 33). Este proceso se monitorizó con un termopar, para saber la temperatura real a la que se realizó el ensayo.
- ❖ Etapa 2: Ignición y compactación
  - Una vez dentro del molde, se inició la reacción mediante una resistencia de tungsteno, y cuando la propagación hubo concluido, se aplicó la carga de forma

uniaxial con una prensa hidráulica automática. Una vez terminado el proceso, la muestra se introdujo dentro de una estufa para realizar un enfriamiento más lento y controlado.

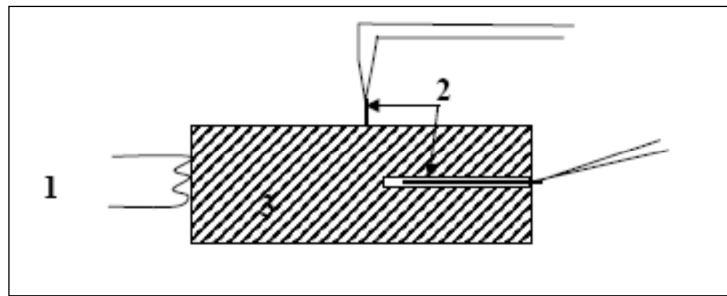


**Figura 33.** Molde de SHS con ignición forzada

A continuación se describen con mayor detalle cada una de las etapas:

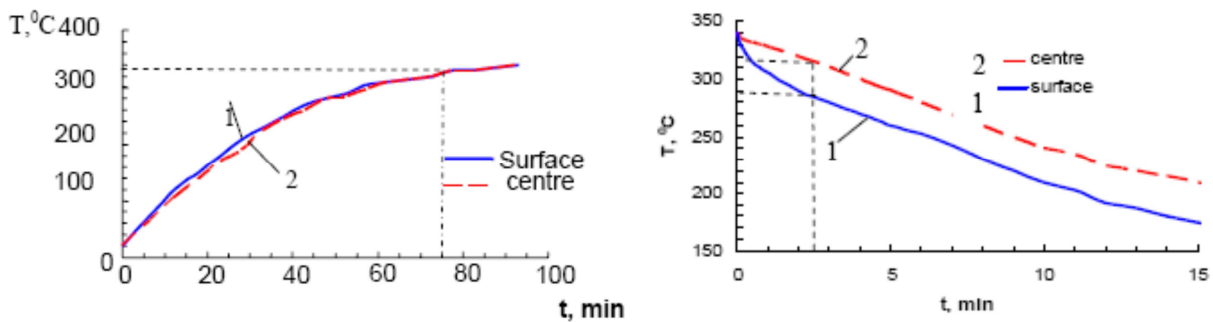
#### 2.2.3.1.3 Etapa de precalentamiento y transferencia al molde

Para que la reacción tenga lugar, la temperatura del material en el momento de la ignición debe ser superior a  $300^{\circ}\text{C}$ . Para ello fue necesario optimizar el ciclo de calentamiento y la transferencia al molde para obtener dicha temperatura en el momento adecuado. Para ello, se midió la temperatura de la muestra tanto en el centro como exterior durante el proceso de precalentamiento y transferencia al molde (ver *Figura 34*).



**Figura 34.** Colocación de los termopares durante el precalentamiento, SHS-IF

En los termogramas de estos procesos (*Figura 35*) se puede observar que durante el precalentamiento la muestra se calentó hasta los 350 °C, no existiendo prácticamente diferencia de temperatura entre el centro y el exterior. Al extraer el material del horno, el exterior de la pastilla comenzó a enfriarse más rápidamente, mientras que el enfriamiento en el interior fue más lento. También se puede observar que el centro del material se encuentra por encima de 300 °C durante casi 180 s. Este será el margen de tiempo para poder realizar el montaje de la muestra en el molde y realizar la ignición.



**Figura 35.** SHS-IF: A) Perfil de temperatura de las muestras durante el precalentamiento, B) Perfil de temperatura de enfriamiento de las muestras después del precalentamiento

#### 2.2.3.1.4 Etapa de ignición y compactación

El aspecto fundamental a optimizar en esta etapa fue la aplicación de la carga en el momento exacto, es decir, cuando la reacción se ha completado y todo el material se encuentra en estado plástico. La Tabla 9 muestra un resumen de los principales parámetros del proceso, además, en la Figura 36 se muestran algunas muestras obtenidas mediante SHS ignición forzada.

**Tabla 9.** *Parámetros optimizados del proceso de ignición forzada*

Tiempo de precalentamiento, min	100
Temperatura máxima de precalentamiento, °C	350
Temperatura de la muestra para la ignición, °C	300
Velocidad de combustión, cm/s	1,5
Temperatura de combustión medida, °C	1220
Tiempo de aplicación de la carga, s	6
Carga máxima, MPa	50-140
Enfriamiento en termostato, h	12

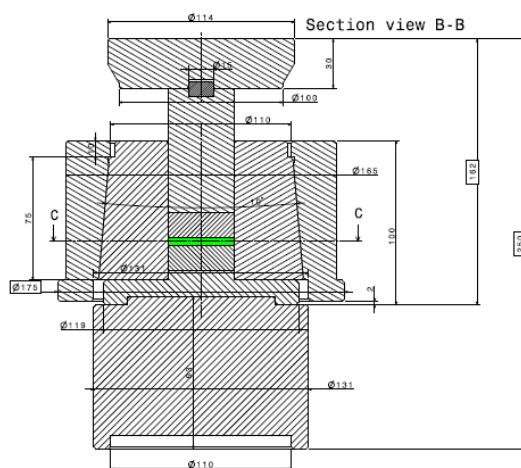
**Figura 36.** *Muestras obtenidas mediante SHS ignición forzada*

#### 2.2.3.2 SHS mediante explosión térmica (SHS-ET)

Tras el prensado en verde, el molde de grafito se introdujo dentro de la Prensa Caliente para la realización del ciclo (*Figura 37*).

El material se calentó hasta la temperatura de reacción (auto-ignición), que en este caso coincide con la temperatura de fusión del aluminio (660°C). Para ello se realizaron diferentes ciclos térmicos programando la máxima temperatura de la prensa caliente entre los 900 y 1200 °C. La temperatura se mantuvo en su valor máximo durante 30 minutos para obtener una distribución homogénea de temperatura en toda la muestra.

Se estudiaron dos métodos de aplicación de la carga, uno de ellos alcanzando la máxima presión cuando se alcanza la máxima temperatura y el otro alcanzando la máxima carga a 200 °C y manteniendo dicha carga hasta el final del ciclo térmico (para más información consultar la sección 3.1.2.2).



A)



B)

**Figura 37** SHS ET: A) Molde de grafito, B) Prensa caliente

En la *Tabla 10*, se recogen los principales parámetros del proceso. En todos los casos, la máxima presión fue de 15 MPa y se aplicó de forma uniaxial.

**Tabla 10.** Parámetros del ciclo en la Prensa Caliente

Velocidad de calentamiento (°C/min)	15
Mantenimiento a temperatura máxima (min)	30
Temperatura máxima (°C)	900-1200
Enfriamiento	No controlado
Velocidad de aplicación de la carga (MPa/min)	1,5
Carga máxima a aplicar (MPa)	15
Tiempo de mantenimiento de la carga (min)	30
Atmósfera	Vacío-Ar

Para más información sobre los ciclos térmicos y de carga estudiados consultar la sección 3.1.2.2.

### 2.2.3.3 SPS

El equipo de SPS utilizado para estudiar el proceso fue un FCT S8451, con el que se pueden obtener como máximo piezas de 30 mm de diámetro. La máxima corriente continua que puede hacer pasar el equipo son 10.000 A a un máximo voltaje de 10 V. En este caso se utilizaron pulsos de 10 ms con pausas de 5 ms entre ellos.



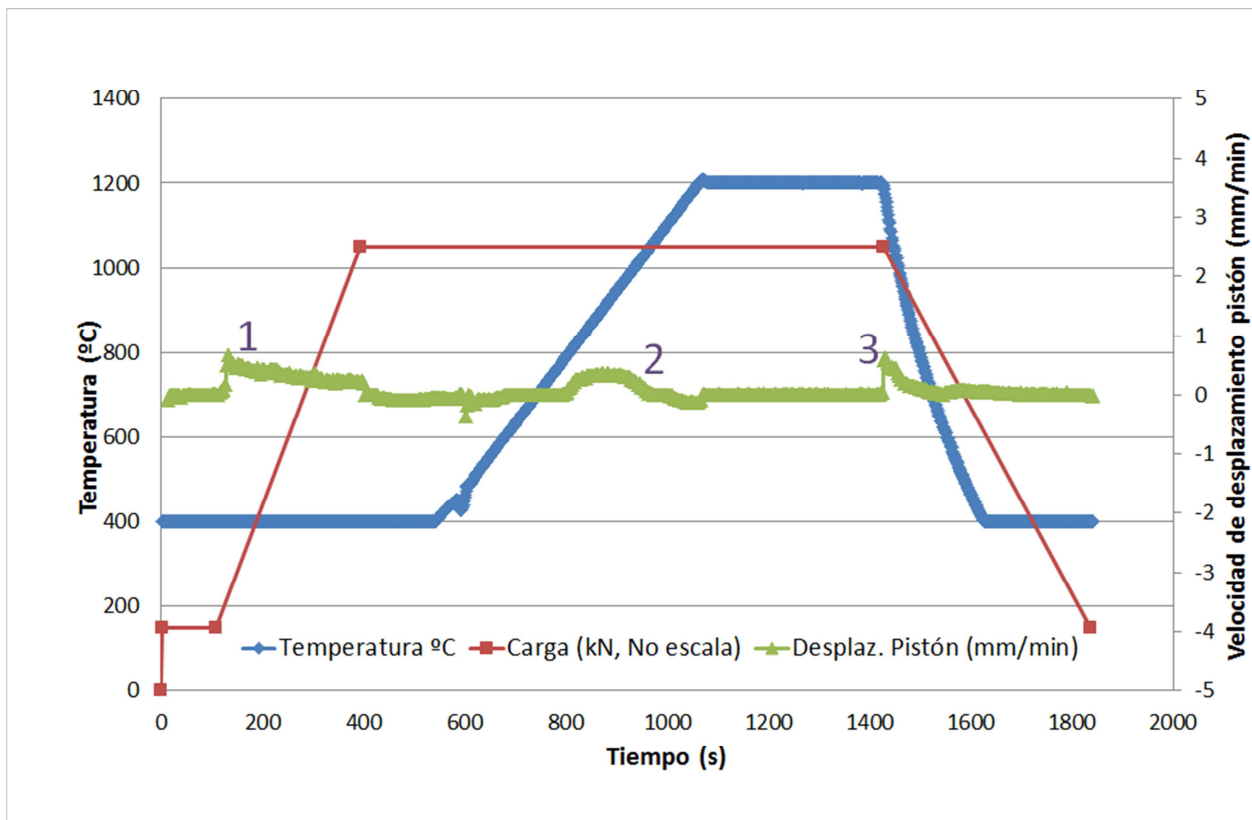
**Figura 38.** A) Equipo de SPS instalado en TECNALIA, B) Molde de grafito en la cámara del equipo

Tanto el molde como los punzones son de grafito, por lo que no se puede aplicar una carga mayor de 50 MPa. La conductividad térmica del grafito utilizado fue es de 100 W/mK (dato suministrado por SGL Carbon Group, propiedad medida según la norma DIN 51908).

Los ensayos se realizaron en vacío ( $10^{-2}$  Pa) y la temperatura se midió con un pirómetro en la parte interior del pistón de grafito. Es importante resaltar que la temperatura no es la temperatura real en el material, sino la del pistón.

Las temperaturas máximas de los ciclos empleados variaron entre los 450°C y 1300°C, con tiempos de mantenimiento de entre 1-10 min y aplicando cargas de entre 15-50 MPa. A continuación se muestra un ejemplo de ciclo de Spark Plasma Sintering.





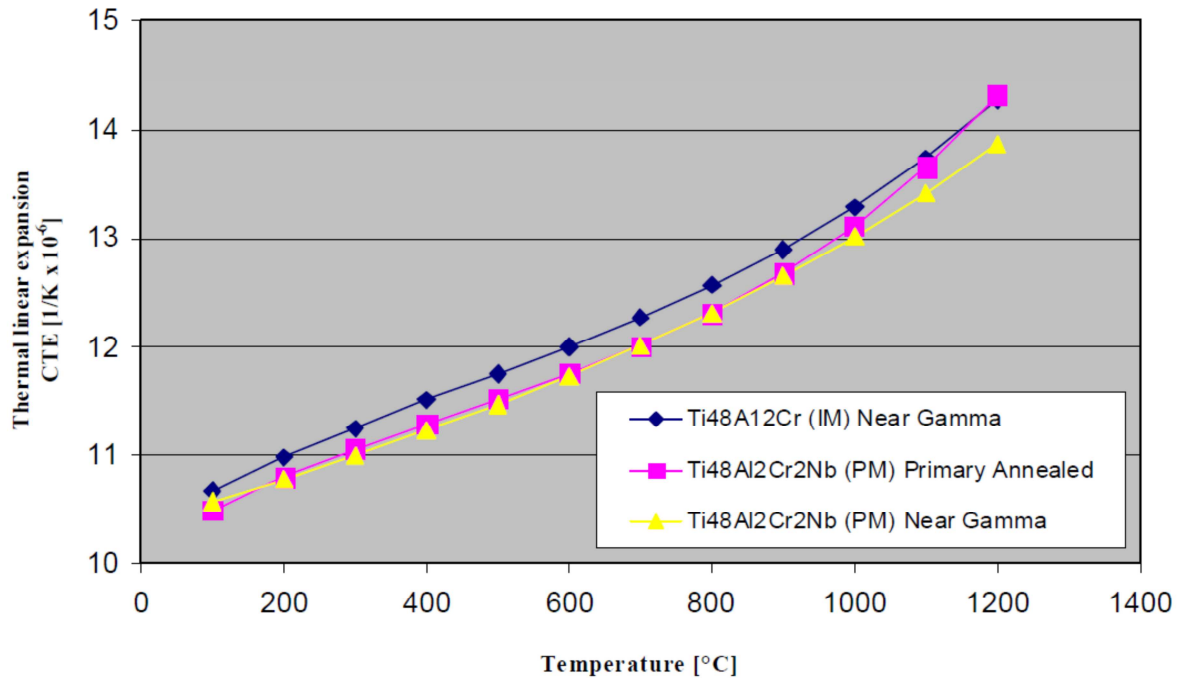
**Figura 39.** Ejemplo de ciclo de SPS

En la *Figura 39* se muestran las líneas de temperatura, carga y velocidad de desplazamiento del pistón. En los ciclos de SPS la carga se puede aplicar con el material a temperatura ambiente o a alta temperatura. Como se puede observar en la figura, el desplazamiento del pistón se produce principalmente en tres etapas:

- 1-Densificación en frío: Se aplica carga con el material a temperatura ambiente y se produce la reubicación de las partículas, aumentando la densidad del polvo (ver punto 1 en la línea de velocidad de desplazamiento del pistón).
- 2-Densificación en caliente: Una vez va aumentando la temperatura se produce la sinterización del material. Este proceso suele ir unido a fenómenos de difusión y en algunos casos reacción química.
- 3-Contracción del material por enfriamiento: Durante el proceso de enfriamiento, se produce el fenómeno de contracción del material. Este proceso depende del coeficiente de expansión térmico relativo del material y el grafito (el grafito utilizado en los moldes tiene un CTE de  $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). La aleación de TiAl utilizada presenta un CTE de entre  $11\text{-}14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (según los datos de la referencia 183, ver *Figura 40*) dependiendo de la temperatura. Esto implica que durante el enfriamiento, la contracción del material será



más rápida que la del grafito, lo que indicará un desplazamiento positivo del pistón. Esto explica el pico de densificación observado al final de la etapa de mantenimiento.



**Figura 40.** Coeficiente de expansión térmica del Ti-48Al-2Cr-2Nb en función de la temperatura [183]

Los procesos de SPS presentan velocidades de calentamiento y enfriamiento muy rápidas. En este estudio, se ha mantenido en todos los ensayos una velocidad de calentamiento de 100°C/min.

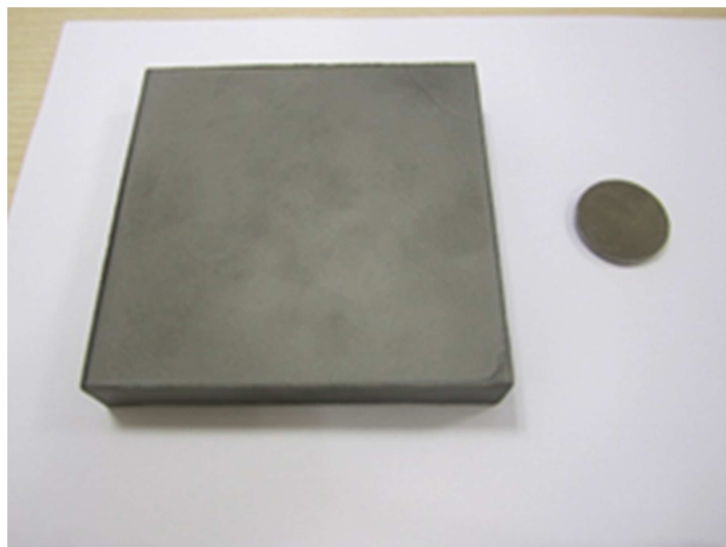
#### 2.2.3.4 Escalado del proceso de SPS

El escalado del proceso de SPS con el objetivo de obtener piezas de mayor tamaño se realizó en la empresa FCT Systeme (Alemania). El modelo del equipo fue el HPD 250C (ver *Figura 41*) capaz de aplicar una carga de 2500 kN y 60000 A de corriente continua a un máximo voltaje de 10 V. Este equipo está formado por dos cámaras: en la primera de ellas se lleva a cabo la sinterización y en la segunda el enfriamiento, de este modo se puede duplicar la eficiencia del sistema. A este equipo de SPS se le denomina “híbrido”, ya que además del calentamiento por corriente eléctrica, dispone de un sistema de calentamiento por inducción para conseguir un perfil de temperatura más homogéneo.



**Figura 41.** SPS HPD 250 C (FCT systeme)

Los ensayos se realizaron con un molde cuadrangular de 110X110 mm. En la *Figura 42* se muestra una pieza de 30 mm de diámetro y 3 mm de espesor y una muestra de 110X110X15 mm.



**Figura 42.** Muestras obtenidas por SPS, izquierda muestra de 110X110 mm, derecha muestra de 30 mm de diámetro

## 2.2.4 Post-tratamientos

### 2.2.4.1 Tratamientos térmicos

Para intentar obtener una microestructura totalmente laminar, se realizaron tratamientos térmicos en un horno tubular (*Figura 43*), utilizando atmósfera inerte con circulación de argón.



**Figura 43.** Horno tubular "Pyrotherm"

Para alcanzar dicha estructura totalmente laminar, es necesario elevar la temperatura por encima de la temperatura de transición  $\alpha$  (ver diagrama de fases TiAl en *Figura 1*), que para esta composición es de 1364°C [125], y enfriar a una velocidad moderadamente lenta. Para el horno utilizado en estas pruebas, y tras varios ensayos previos, se seleccionó una temperatura de 1375 °C.

Los parámetros más importantes están recogidos en la *Tabla 11*. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 4,2 °C/min y el enfriamiento del horno se realizó de forma no controlada.

**Tabla 11.** Parámetros del tratamiento térmico

Velocidad de calentamiento	4,2 °C/min
Mantenimiento a temperatura máxima	60 min
Temperatura máxima	1375 °C
Enfriamiento	Libre

#### 2.2.4.2 Prensado isostático en caliente (HIP)

Este proceso se utilizó para eliminar la porosidad residual en los casos en los que fue necesario. Como se explicará en el apartado de resultados y discusión, las muestras obtenidas mediante explosión térmica no cumplían el requerimiento de densidad ( $<1\%$  porosidad), y por eso se aplicó el HIP tras el tratamiento térmico.

El equipo utilizado en este proceso está formado por una cámara de 300 mm de diámetro en la cual se introduce gas a alta presión durante la realización del ciclo térmico. Las principales características del equipo se pueden encontrar en la *Tabla 12*. También se detallan los rangos utilizados en los parámetros más importantes del proceso.

**Tabla 12.** Características equipo de HIP

<b>Velocidad de calentamiento</b>	10 °C/min
<b>Mantenimiento a temperatura máxima</b>	0,5-2 h
<b>Temperatura máxima</b>	1250-1375 °C
<b>Enfriamiento</b>	Libre
<b>Gas de trabajo</b>	Argon
<b>Presión de gas</b>	200 MPa
<b>Soporte</b>	Lecho de nitruro de boro

## 2.3.- PROCEDIMIENTOS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.3.1 Densidad

La densidad se midió mediante el método de Arquímedes. Para ello se utilizó una balanza Mettler AE 240.

El principio de Arquímedes dice que “*Todo cuerpo sumergido en el seno de un fluido, sufre una fuerza ascendente (empuje) cuyo valor es igual al peso del fluido desalojado por el cuerpo.*” De este modo, si se sumerge un sólido dentro de un fluido y se mide el peso con una balanza (Peso sumergido), el resultado será la diferencia entre el peso del objeto (P) y el empuje del fluido (E).

$$P - E = P_{\text{sumergido}} \quad (7)$$

Y como el empuje es igual al volumen de líquido desplazado, se puede escribir:

$$m_{\text{cuerpo}} \cdot g - V_{\text{cuerpo}} \cdot \rho_{\text{líquido}} \cdot g = m_{\text{sumergida}} \cdot g \quad (8)$$

Donde m es la masa, g la aceleración de la gravedad, V el volumen y  $\rho$  la densidad. Si tenemos en cuenta el que  $V_{\text{cuerpo}}$  es el ratio entre la  $m_{\text{cuerpo}}$  y su densidad y se trabaja con agua ( $\rho_{\text{líquido}}=1 \text{ g/cm}^3$ ), se puede llegar a:

$$\rho_{\text{cuerpo}} = \frac{m_{\text{cuerpo}}}{m_{\text{cuerpo}} - m_{\text{sumergida}}} \quad (9)$$

De este modo, el proceso experimental para medir la densidad consiste en medir con la balanza el peso del cuerpo en seco y sumergido y aplicar la fórmula 9. Un parámetro que se suele utilizar es el **% de densidad**, que es la relación entre la densidad obtenida y la densidad teórica del material.

En función de la densidad se puede calcular la porosidad cerrada del material. Indicar que es la porosidad cerrada, ya que en el método de Arquímedes el agua entra en los poros abiertos, por lo que la porosidad abierta no se tiene en cuenta en el cálculo.

$$\% \text{ porosidad - cerrada} = 100 - \frac{\rho_{\text{arquimides}}}{\rho_{\text{teórica}}} \cdot 100 \quad (10)$$

En este estudio se ha trabajado con muestras densas y con una porosidad abierta reducida, por lo que se ha aproximado el valor de la porosidad cerrada por el de la porosidad total. Si se trabaja con muestras con baja densidad, el método descrito arriba no es muy preciso y se puede utilizar el método de las tres pesadas.

### **2.3.2 Análisis químico**

El contenido de oxígeno y carbono se analizó mediante absorción infrarroja. Para ello se utilizó un analizador automático LECO. La fusión de la muestra se lleva a cabo en presencia de una corriente de helio, que arrastra los gases que salen del material. El contenido de oxígeno se calcula en función de la concentración de monóxido y dióxido de carbono que hay en la corriente de salida. El contenido en nitrógeno se analizó mediante conductividad térmica.

El contenido de los elementos Al, Cr y Nb se analizó mediante espectrometría de emisión óptica. En espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), la muestra, tras ser diluida en reactivos patrón es nebulizada con argón y se ioniza mediante un plasma generado al someter un flujo de argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un espectrómetro que separa la radiación según su longitud onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

### **2.3.3 Análisis de fases**

Las fases cristalográficas se estudiaron mediante difracción de rayos X. El equipo utilizado (BRUKER D8 ADVANCE) tiene un ánodo de cobre con una longitud de onda de 0,154 nanómetros (monocromática) a 40 Kv y 30 mA. El análisis se efectuó para un ángulo  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$ , con incrementos de  $0,1^\circ$ .

La difracción de rayos X en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalográficas puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico.

El análisis semi-cuantitativo de las fases se llevó a cabo mediante el método de Rietveld [126]. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. Es decir, conociendo las fases cristalográficas que tiene el material, se construye un diagrama de difracción teórico que converja con el diagrama experimental, de modo que se puede calcular la cantidad de cada una de las fases cristalográficas. El patrón de difracción calculado se basa

en un modelo que incluye aspectos microestructurales e instrumentales. La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo y se define como  $S_y$ :

$$S_y = \sum_i W_i \cdot (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (11)$$

En esta función,  $y_{i(obs)}$  y  $y_{i(calc)}$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto  $i$  del patrón de difracción, respectivamente,  $W_i$  es el peso respectivo dado a estas intensidades. Para el cálculo del modelo teórico se utilizó el programa comercial TOPAS.

### 2.3.4 Microestructura

Para estudiar la microestructura se utilizaron los siguientes equipos:

- Microscopio óptico Reichert-Jung dotado de diferentes aumentos y con una cámara fotográfica asociada.
- Microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM en inglés) Jeol JSM 5910 LV, con análisis de composición semi-cuantitativo mediante EDS asociado (Oxford Inca 300).
- Microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL modelo JEM 2010 de 200kV (Universidad Politécnica de Valencia).

La preparación de las muestras tuvo las siguientes etapas:

- Se cortó una parte representativa de la muestra y se embutió en frío en resina epoxi.
- La muestra se desbastó y se pulió hasta que quedó como un espejo. Para ello se utilizaron diferentes papales abrasivos. El proceso realizó de forma secuencial, utilizando cada vez papeles con grano más fino. Posteriormente se usaron platos de diamante y se terminó el proceso con sílice coloidal sobre paño sintético.
- Posteriormente realizó un ataque químico de las muestras para revelar la microestructura. En este caso se utilizó una mezcla de  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ , con  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{ClH}_3$ .
- Finalmente se observaron las muestras resultantes tanto en el microscopio óptico como en el electrónico de barrido. Hay que indicar que para observar la porosidad, se dejó una parte de la muestra sin atacar, ya que al revelar la microestructura es más complicado observar la distribución de los poros.
- Para el microscopio electrónico de transmisión, el corte se realizó con un disco diamantado para titanio de 0,5 mm de espesor. El espesor de la probeta cortada fue de unas 100-110 micras. El desbaste se realizó con lija, primero de 220 y más delante de 1000. A partir de la lámina obtenida, se obtuvo un disco de 3 mm de diámetro mediante

troquelado y mediante un dimpler grinding se realizó el ahuecado por ambas caras de la lámina. Posteriormente se realizó un Ion Mill hasta perforación con un potencial de 1,5 kV y un ángulo de 25° inicialmente, para acabar con un ángulo de 15°. Alrededor de la perforación quedaron las playas para realizar la observación.

En el microscopio óptico se obtuvo información sobre la distribución de las fases y el tamaño de grano. En el electrónico, además de los aspectos anteriores, se estudió también la distribución de composiciones en el material. La principal información que se obtuvo del SEM fue:

- Imagen proporcionada por los electrones secundarios (electrones de baja energía emitidos por la muestra debido a la incidencia del haz).- Esta imagen da idea de la topografía de la muestra.
- Imagen proporcionada por los electrones retrodispersados (electrones del propio haz del microscopio que son reflejados por la muestra, la intensidad depende en gran medida del número atómico).- Esta imagen da idea de la composición de la muestra.
- Análisis semi-cuantitativo mediante EDS (“Energy Dispersive Spectroscopy”).- Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, ésta emite rayos X. Como dicha radiación es característica para cada átomo, esto permite realizar un análisis elemental de la muestra.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) se utilizó para analizar el espaciado interlaminar de las muestras.

### **2.3.5 Propiedades mecánicas**

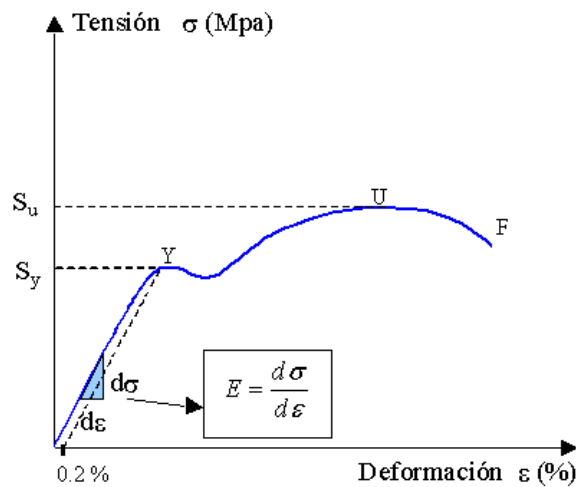
Teniendo en cuenta las aplicaciones más comunes para este tipo de aleaciones (álabes de turbina y compresor), las propiedades más interesantes son la tracción (desde temperatura ambiente hasta 750 °C) y la fluencia (hasta 750 °C).

#### **2.3.5.1 Ensayo de tracción**

En el ensayo de tracción se aplica una tensión creciente en dirección axial a una probeta normalizada hasta su rotura. De este modo, se obtiene una curva tensión-deformación, que permite calcular, entre otras, las siguientes propiedades:



- Resistencia a fractura: carga máxima que resiste la probeta hasta la fractura dividido por la sección inicial de la misma. En inglés se denomina UTS (ultimate tensile strength) y se indica en MPa.
- Alargamiento a rotura (o elongación total) ( $\epsilon$ ): deformación máxima de la pieza en el momento de la rotura. Se presenta como el ratio entre el incremento de longitud dividido por la longitud inicial de calibración.
- Límite elástico (Y): tensión que soporta la probeta en el momento de producirse el fenómeno de fluencia. A partir de ese momento la deformación deja de ser elástica, para convertirse en plástica. Generalmente, este parámetro Y se calcula al 0,2 % de deformación (ver *Figura 44*).
- Estricción: reducción de la sección en la zona de rotura
- Módulo de Young (E): proporcionalidad entre tensión y deformación en el ensayo de tracción. Se mide en la zona elástica del material y para estos materiales se presenta en GPa.



**Figura 44.** Curva tensión-deformación

Para elegir los parámetros de ensayo y la geometría de las probetas, se ha utilizado la norma UNE-EN-10002-1:2001 con una velocidad de deformación de  $\approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (hasta 0.5% del límite de fluencia). La geometría de las probetas de ensayo, así como fotografías de las probetas mecanizadas, se pueden observar en el apéndice 5.1.-

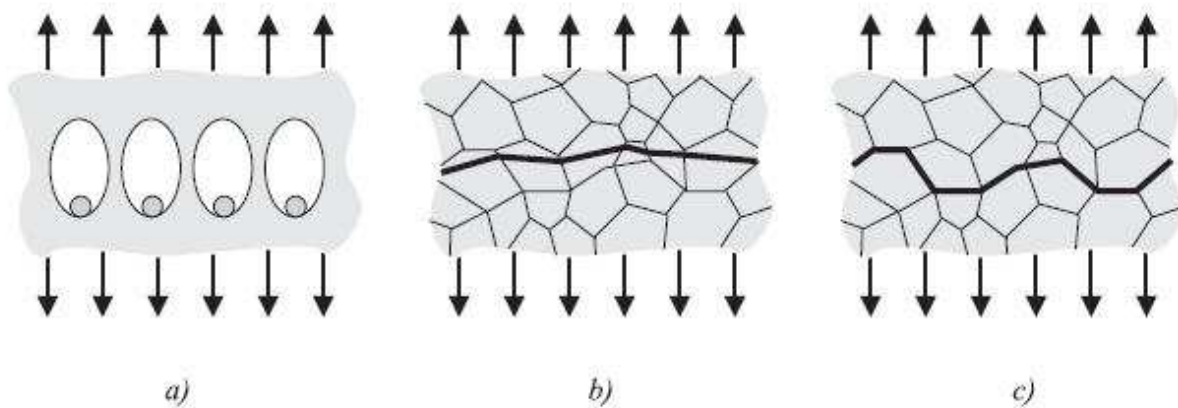
En algunas muestras obtenidas mediante SPS también se mecanizaron probetas de pequeño tamaño ("sub-size") basadas en la misma norma y que fueron ensayadas en las mismas

condiciones. Las dimensiones de estas probetas de tracción para SPS también se pueden consultar en el mismo apéndice.

#### 2.3.5.1.1 Mecanismos de fractura

Los mecanismos de fractura suelen clasificarse en frágiles o dúctiles según la deformación plástica que acompaña a la rotura: una gran cantidad de deformación plástica suele estar asociada con la fractura dúctil, mientras que lo opuesto es sinónimo de fractura frágil. En el caso de los metales la fractura ocurre comúnmente por uno de los siguientes mecanismos:

- a) Fractura dúctil
- b) Descohesión transgranular (clivaje)
- c) Fractura intergranular



**Figura 45.** Modos de fractura: a) Fractura dúctil, b) Fractura transgranular (clivaje), c) Fractura intergranular

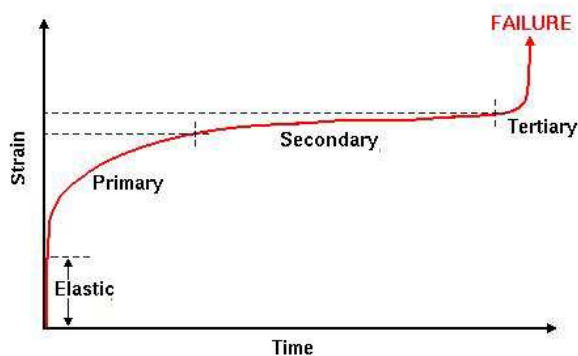
En todos los casos, el proceso de fractura puede ser dividido en varias etapas: nucleación de microfisuras o de cavidades, crecimiento a nivel microestructural de las cavidades o de las microfisuras, coalescencia y localización de la deformación, y crecimiento de las microfisuras hasta la rotura final.

El mecanismo de fractura en aleaciones de TiAl ha sido estudiado en diferentes trabajos [127, 128]. De modo general, se podría indicar que a temperatura ambiente, la fractura de las aleaciones dúplex generalmente es transgranular (tipo clivaje). Las estructuras totalmente laminares pueden presentar fractura interlaminar, translaminar o mezcla de ambas.

### 2.3.5.2 Ensayo de fluencia

#### 2.3.5.2.1 Ensayo convencional de fluencia

La deformación por fluencia (o “creep test” en inglés) es la deformación del material en función del tiempo a temperatura y carga constantes. Esta deformación por fluencia, a veces denominada simplemente fluencia por abuso del lenguaje, es un parámetro básico a la hora de diseñar componentes aeronáuticos que van a trabajar a alta temperatura. Generalmente, los componentes se definen en base a una fluencia máxima permitida en un tiempo determinado y con una tensión definida. Por ejemplo, en álabes de turbina la temperatura y tensión dependen de la posición del álabe dentro del motor. Para las aleaciones de TiAl en aplicación aeronáutica (álabes de turbina), la temperatura de servicio está entre 650-750 °C.



**Figura 46.** Ensayo de fluencia

En la curva de deformación por fluencia se suelen distinguir tres etapas: primaria, secundaria y terciaria (ver *Figura 46*). Las propiedades de fluencia de aleaciones de TiAl se han estudiado con bastante profundidad [8, 129, 130] y se han definido los principales mecanismos que rigen el proceso.

En aplicaciones aeronáuticas la fluencia permitida es muy pequeña, por lo que la fluencia primaria es un parámetro de diseño limitante. La fluencia primaria está dividida en dos etapas, en el primer momento se produce una deformación instantánea y posteriormente se produce una etapa de transición hasta que se alcanza la velocidad mínima de fluencia. En aleaciones de TiAl la fluencia primaria se ha estudiado con bastante detalle [131, 132] y se ha detectado que en algunos materiales se produce una deformación instantánea considerable.

Durante la etapa secundaria se alcanza la velocidad mínima de fluencia. El comportamiento en estado estacionario se suele definir mediante la siguiente expresión [133] :

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \left(\frac{\sigma_a}{E}\right)^n \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right) \quad (12)$$

$\dot{\epsilon}$ : velocidad de deformación

E: módulo de Young

$\sigma$ : tensión aplicada

n: exponente de la tensión

$Q_c$ : energía de activación

R: constante universal de los gases

T: temperatura

A. constante que depende fundamentalmente del material y la microestructura

#### 2.3.5.2.2 Análisis de la fricción interna

Además de los ensayos de fluencia convencionales, también se han caracterizado las muestras mediante el análisis del coeficiente de **fricción interna**. La fricción interna es una magnitud intensiva que representa la energía disipada por unidad de volumen y por ciclo de sollicitación a una determinada frecuencia. La FI se puede medir en función de la temperatura (a frecuencia constante), o en función de la frecuencia (a temperatura constante), y las técnicas de medida se conocen con el nombre de espectroscopía mecánica [134]. La FI es normalmente debida al movimiento térmicamente activado, a corta distancia, de defectos cristalinos (puntuales, dislocaciones, etc.), que en muchos casos son los que controlan también los procesos de deformación plástica, moviéndose a lo largo de distancias mucho mayores. Por ello la FI puede dar cuenta de los procesos que tienen lugar durante los primeros estadios de la deformación, y debido a ello la espectroscopía mecánica se puede utilizar para obtener información del comportamiento a fluencia de los materiales a alta temperatura [135, 136, 137] y ofrece información complementaria a los ensayos de fluencia convencionales.

El análisis de la fricción interna se llevó a cabo en un péndulo de torsión sub-resonante en función de la temperatura [138]. Los ensayos se realizaron entre 800 y 1300 K con una velocidad de calentamiento de 1 K/min y bajo alto vacío ( $5 \times 10^{-6}$  mbar). La frecuencia se varió entre 0,01 y

3 Hz. La calibración de la temperatura se realizó colocando un termopar (Pt-13%Rh) pegado a la muestra bajo las mismas condiciones experimentales. A temperatura ambiente la máxima amplitud de oscilación inicial fue de  $10^{-5}$ .

En el ensayo de espectrometría mecánica se producen una tensión y deformación oscilantes. Esto produce un módulo de elasticidad complejo o módulo dinámico.

$$E^*(\omega) = \sigma^* / \varepsilon^* = E(\omega)e^{i\phi(\omega)} = E'(\omega) + iE''(\omega). \quad (13)$$

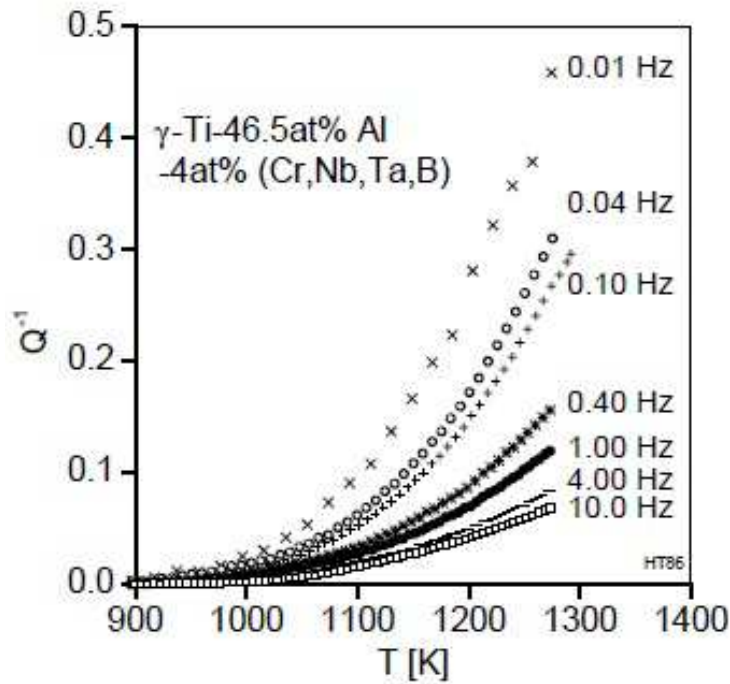
La función  $E'(\omega)$  se denomina módulo de almacenamiento (storage modulus) y contiene la información de la variación del módulo dinámico del material. La función  $E''(\omega)$  se denomina módulo de pérdidas (loss modulus) y contiene la información de la energía disipada, es decir, de la fricción interna. Su expresión en función de  $\omega$  constituye las ecuaciones de Debye.

El coeficiente de fricción interna ( $Q^{-1}$ ) se define como la energía disipada por ciclo y por unidad de volumen cuando se aplica una tensión oscilante y no hay deformación residual. Este parámetro se relaciona con  $\Phi$  que es el ángulo entre la tensión y la deformación. De esta forma, a partir de la medida de diferencia de ángulo entre tensión y deformación se puede calcular el coeficiente de fricción interna.

$$Q^{-1} = \Delta W / 2\pi W = \tan \phi \quad (14)$$

Para diferentes materiales se ha demostrado que el **aumento del coeficiente de fricción interna a altas temperaturas es de naturaleza viscoelástica y está relacionado estrechamente con las propiedades de fluencia** [135, 136, 140]. Es decir, se podrá utilizar la variación del coeficiente de fricción interna del material en función de la temperatura como un indicativo directo de la fluencia de este material.

Generalmente, para el estudio del comportamiento de fluencia mediante el análisis de la fricción interna se representa este parámetro frente a la temperatura y para diferentes frecuencias (ver Figura 47). En muchos materiales, incluidos intermetálicos, se observa un incremento exponencial del coeficiente de fricción interna a alta temperatura, a este fenómeno se lo denomina fondo de alta temperatura (en inglés HTB “High Temperatura Background”). Generalmente este fenómeno ocurre a menor temperatura al disminuir la frecuencia.



**Figura 47.** Coeficiente de fricción interna frente a la temperatura para una aleación de TiAl [136]

Para estudiar este fondo de alta temperatura se puede utilizar un método basado en una generalización de la ecuación de Maxwell. Para tener en cuenta la desviación de la viscosidad ideal, se introduce el parámetro de distribución  $n$ :

$$Q^{-1} = \frac{1}{(\omega\tau)^n} \quad (15)$$

Dicho parámetro será igual a uno para viscosidad ideal. Si se considera que la tensión es de la forma  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(i\omega t)$  y se aplica a la unidad de Maxwell generalizada [¡Error! Marcador no definido.] se puede definir:

$$Q^{-1} = \frac{\sin(\pi \cdot n/2)}{\cos(\pi \cdot n/2) + (\omega\tau)^n} \quad (16)$$

El tiempo de relajación aparente  $\tau^*$  se puede definir mediante una ecuación tipo Arrhenius, en la que  $H_{act}$  es la energía de activación y  $k_B$  la constante de Boltzmann:

$$\tau^* = \tau^n = \tau_0^n \cdot \exp\left(\frac{n \cdot H_{act}}{k_B \cdot T}\right) \quad (17)$$

De este modo, si calculamos el logaritmo de la fricción interna nos queda:

$$\ln(Q^{-1}) = n \cdot \ln(\omega) + \ln(\tau^*)$$

(18)

y la representación de  $\ln(Q^{-1})$  en función de  $\ln(\omega)$  nos da una recta cuya pendiente es el coeficiente de distribución maxwelliano  $n$ . Una vez calculado  $n$ , la representación del  $\ln(\tau^*)$  en función de  $1/T$  nos permite obtener la entalpía de activación aparente. De este modo, es posible calcular la energía de activación a partir de los datos experimentales presentados en la *Figura 47*. El cálculo de la energía de activación a partir de los datos experimentales obtenidos en este trabajo se presenta en la sección 3.2.4.2.2.

A parte del grupo del profesor Weller [135, 136], que trabajó sobre TiAl, diferentes grupos han estudiado mediante fricción interna diferentes aleaciones de TiAl, FeAl e incluso cerámicos [139, 140, 141] y se ha analizado el fondo de alta temperatura teniendo en cuenta el modelo explicado anteriormente. A partir de los datos experimentales se han calculado las energías de activación para diferentes microestructuras.

Finalmente indicar que la ventaja que puede aportar la medida de la fricción interna y de este tipo de análisis es que es un ensayo de carácter no destructivo, que requiere muestras relativamente pequeñas en comparación con las de fluencia, lo que resulta particularmente interesante en el caso de materiales prototipo obtenidos en pequeña cantidad. Además ofrece un valor de la entalpía de activación aparente, que permite comparar diferentes materiales, pero que resulta muy laborioso obtenerla mediante ensayos convencionales de fluencia.





# **CAPÍTULO 3**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



### 3.- CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1.- ESTUDIO DEL PROCESO DE FABRICACIÓN

En este apartado se describe la optimización de los parámetros de los procesos de fabricación. Los principales aspectos que se van a tener en cuenta a la hora de optimizar los ciclos serán:

- Densidad del producto final.- Para obtener buenas propiedades mecánicas es fundamental obtener materiales con un grado de porosidad muy bajo. En este caso, como objetivo se ha marcado obtener materiales con porosidad menor del 1%.
- Microestructura y fases del material.- Se ha intentado ajustar los parámetros de forma que se obtenga la microestructura más homogénea posible y con menor tamaño de grano.

#### 3.1.1 SHS mediante ignición forzada (SHS-IF)

##### 3.1.1.1 Consideraciones termodinámicas

En el caso de la formación de TiAl, la temperatura adiabática de la reacción es de 1518 K (ver *Tabla 13*) por lo que la reacción no se autopropagará partiendo de materias primas a temperatura ambiente. Hay que recordar, que como norma general se puede establecer que la temperatura adiabática mínima deberá ser de 1800 K (1527°C).

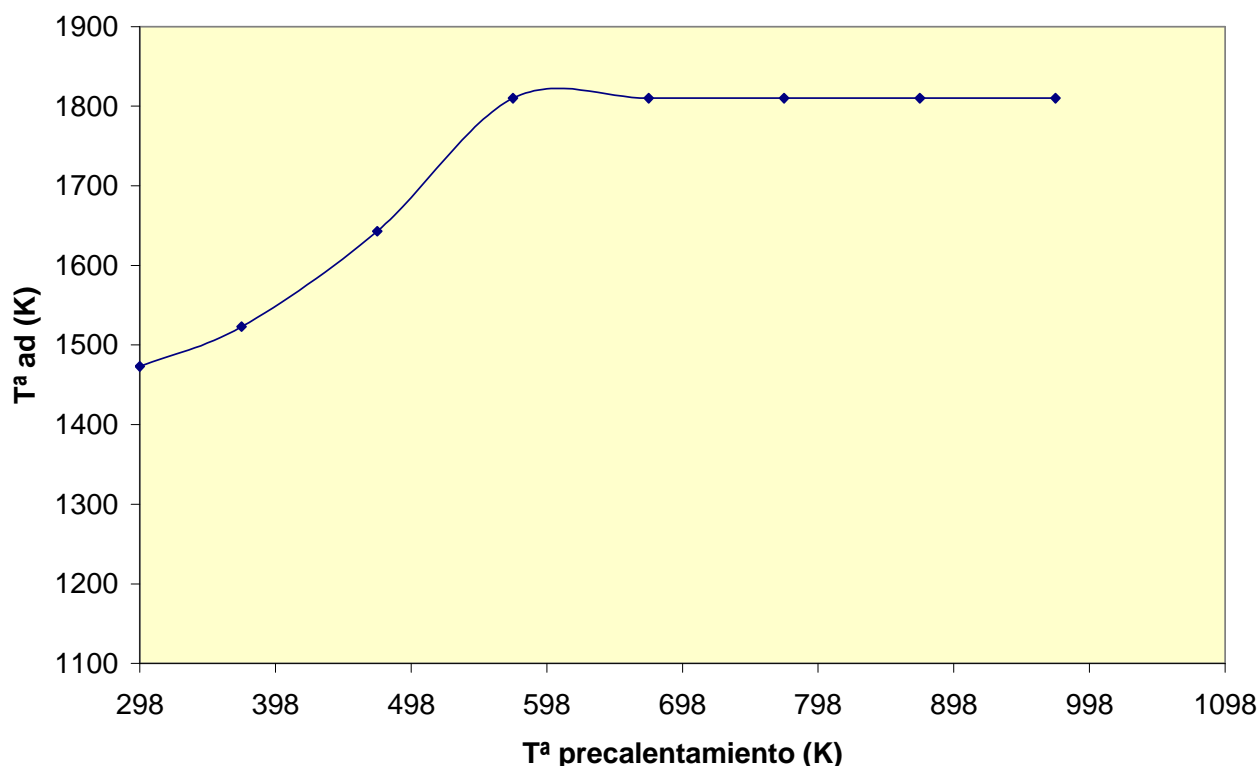
Este aspecto fue comprobado experimentalmente por Mishima y colaboradores [60]. Según estas y otras investigaciones se ha determinado que es necesario calentar la muestra por lo menos hasta 573 K (300°C) antes de la ignición, para que la reacción se auto-propague.

**Tabla 13.** Temperaturas adiabáticas para los componentes del sistema TiAl

Componente	T <sup>a</sup> fusión (K)	$\Delta H_f^0(298)$ (Kcal/mol)	T <sub>ad</sub>
Ti <sub>3</sub> Al	1873	-	-
TiAl	1733	-17,4	1518
TiAl <sub>3</sub>	1613	-34,0	1517

Si embargo, en este trabajo se va a utilizar el sistema Ti-48Al-2Cr-2Nb, por lo que será necesario calcular la temperatura adiabática para dicha composición.

Para los cálculos de la temperatura adiabática se ha utilizado el programa informático “THERMO”, desarrollado por el instituto de investigación ruso ISMAN (Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Science). Dicho programa resuelve las relaciones de entalpía que se han mostrado en el apartado de introducción a la tecnología SHS, y calcula la temperatura adiabática en función de la temperatura inicial de los componentes. Los resultados de estos cálculos se presentan en la *Figura 48*.



**Figura 48.** Temperatura adiabática en función de la temperatura de precalentamiento

Según los cálculos termodinámicos, parece que para alcanzar una temperatura adiabática de 1800K y que la reacción se auto propague, será necesario utilizar temperaturas de precalentamiento de unos 573 K (300 °C). A partir de ese valor, la temperatura adiabática no aumenta significativamente.

### 3.1.1.2 Ignición forzada sin compactación

Como el objetivo final de este estudio fue obtener materiales densos, los ensayos sin compactación se utilizaron para estudiar parámetros de operación interesantes para el posterior proceso con compactación. También se han consultado resultados bibliográficos para seleccionar las condiciones de operación más adecuadas. Es importante tener una temperatura de reacción lo mayor posible para incrementar el proceso de difusión y el grado de aleación de los elementos [142].

Se han estudiado los siguientes aspectos

#### 3.1.1.2.1 Temperatura de precalentamiento

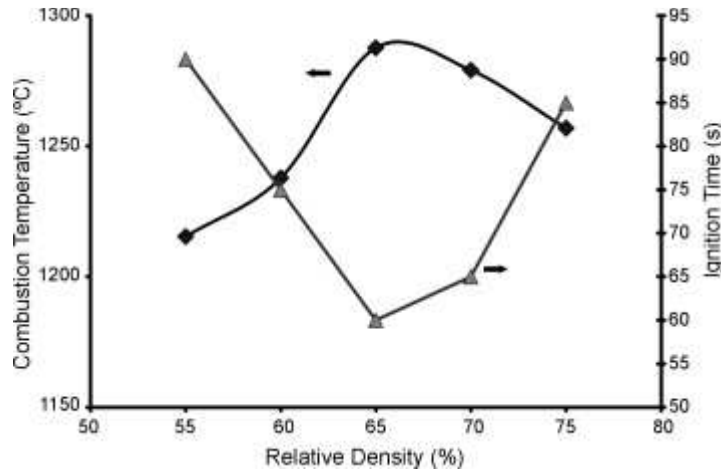
Teniendo en cuenta el estudio termodinámico y la bibliografía, se conoce que es necesario precalentar la muestra antes de la ignición [143]. Se realizaron varios ensayos previos para buscar la temperatura mínima de precalentamiento, y se encontró que las muestras reaccionaban a partir de los 290 °C. Este dato es ligeramente inferior al teóricamente calculado en la sección 3.1.1.1.

Teniendo en cuenta las consideraciones termodinámicas y la composición utilizada en este trabajo, se ha observado que la temperatura de calentamiento tiene influencia sobre la temperatura máxima que se alcanza en la reacción. Al aumentar el precalentamiento, la temperatura máxima se incrementa. Este efecto ocurre hasta los 300-350°C, a partir de este valor, la temperatura máxima permanece constante. De este modo, con el objetivo de maximizar la temperatura de reacción se decidió seleccionar una temperatura de pre-calentamiento de 350 °C.

#### 3.1.1.2.2 Densidad en verde

La densidad en verde es otro parámetro que influye en la temperatura máxima del ciclo. Adeli et al [144] estudiaron el efecto de la densidad relativa frente a la temperatura de combustión. En dicho trabajo se puede observar (ver *Figura 49*) que la temperatura alcanza su valor máximo

entre el 65 y 70 % de densidad relativa. De este modo, se tomaron estos valores como referencia para la densidad en verde.



**Figura 49.** Temperatura de combustión frente a la densidad relativa [144]

#### 3.1.1.2.3 Efecto de la velocidad de calentamiento

La velocidad de calentamiento es otro aspecto que puede afectar a la temperatura de combustión. Lee [145] estudió el efecto de este parámetro y según su trabajo, a partir de 25 °C/min no se observa incremento en la temperatura de reacción. De este modo, se seleccionó este valor como velocidad de calentamiento.

#### 3.1.1.2.4 Medida de la temperatura de combustión y la velocidad de reacción

Utilizando los métodos que se muestran en el apartado de técnicas experimentales, se midieron la temperatura de combustión y la velocidad de reacción.

La temperatura de combustión medida fue de 1230 °C (1503K), la cual es inferior al valor teórico de la temperatura adiabática obtenida en las consideraciones termodinámicas. La diferencia se debe a las pérdidas de calor entre la muestra y el medio. Si se observan los datos experimentales obtenidos en bibliografía [144] se puede apreciar que para el material de composición equiatómica (50Ti-50Al) y un tamaño de partícula similar al utilizado en este trabajo, la temperatura de combustión es ligeramente superior (alrededor de los 1280 °C). Esto indicaría

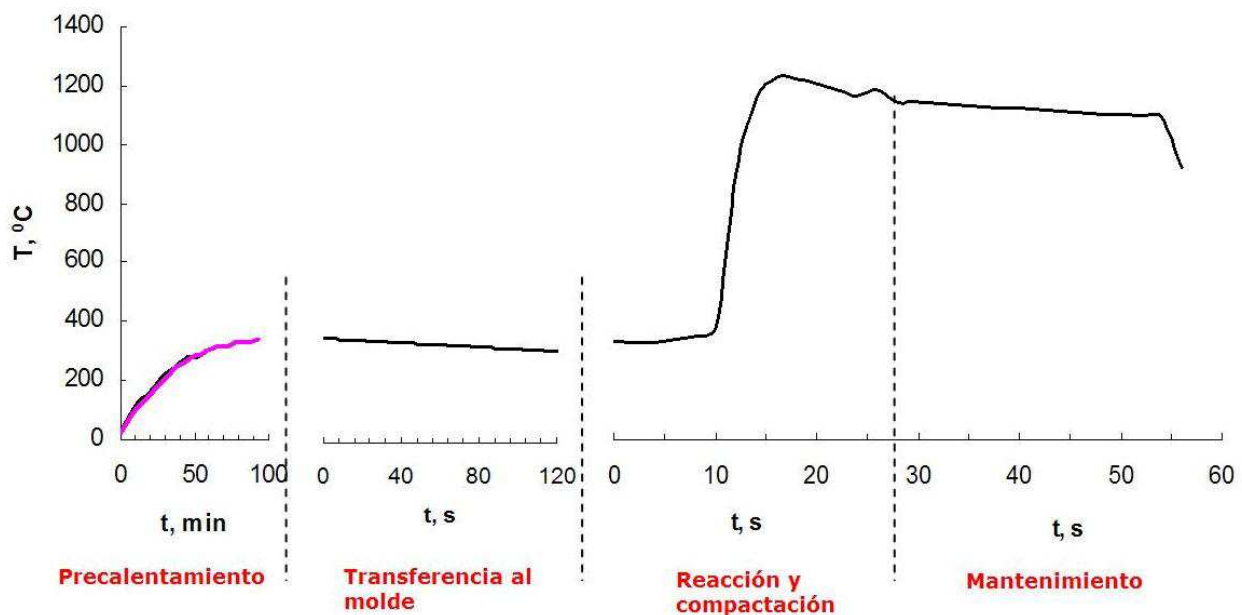
que el Cr y Nb funcionan como diluyentes en el sistema, es decir, no participan en la reacción y tienden a reducir la temperatura máxima de reacción.

En cuanto a la velocidad del frente de onda, el resultado fue de 1,5 cm/s. Este resultado también es inferior a los encontrados para materiales de composición 50Ti-50Al [144, 146], lo que también indicaría el efecto diluyente de los aleantes.

### 3.1.1.3 SHS mediante ignición forzada con compactación

#### 3.1.1.3.1 Proceso de densificación

Como ya se ha explicado en el apartado de Técnicas Experimentales, el proceso de ignición forzada con compactación consta de varias etapas y la sincronización de las mismas es fundamental para mantener la temperatura de la muestra bajo las condiciones adecuadas. A continuación, se muestran los tiempos optimizados para cada una de las etapas, así como el perfil de temperatura de las mismas (*Figura 50*). La duración optimizada del proceso completo es de unos 104 minutos, de los cuales 100 corresponden al precalentamiento. A esta duración habría que añadir un periodo de enfriamiento en una estufa a temperatura controlada.

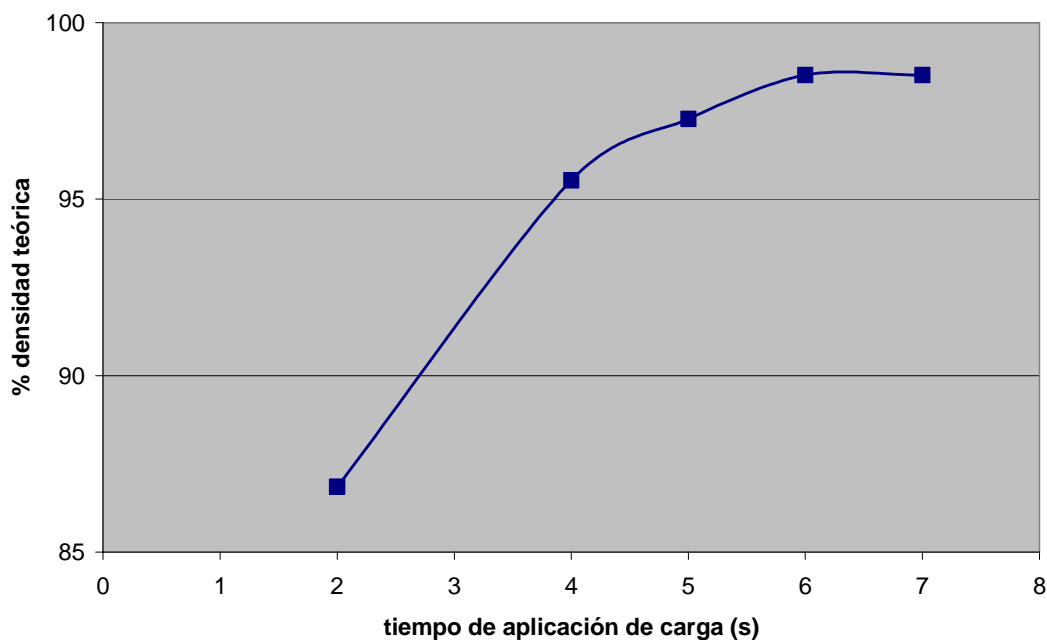


**Figura 50.** Duración de las etapas del proceso de Ignición Forzada

Los principales parámetros que afectan al proceso de densificación son:

- ❖ Densidad en verde de la muestra, como densidad en verde se seleccionó el 70 % del valor teórico.
- ❖ Velocidad de reacción: la velocidad de reacción es función de la densidad en verde y de la temperatura de precalentamiento. En los ensayos sin carga se midió este parámetro: 1,5 cm/s. Para las muestras obtenidas en este estudio, el tiempo total de reacción estimado fue de 14 s. Una vez pasado ese tiempo se aplicó carga mediante una prensa hidráulica automática.
- ❖ Temperatura máxima de la muestra. Este parámetro es función de la densidad en verde, la composición y la presión ambiental (en este caso atmosférica). La temperatura medida fue de 1230 °C, muy similar a la medida en los ensayos sin carga.

A la hora de ajustar la etapa de compactación, los principales parámetros a considerar son la carga aplicada y tiempo de aplicación. En este caso los ensayos se realizaron a 140 MPa. Para ajustar el tiempo de aplicación, se realizaron varios ensayos utilizando diferentes tiempos, entre 2 y 7 segundos (ver *Figura 51*).



**Figura 51.** Ignición forzada, densidad en función del tiempo de aplicación de la carga

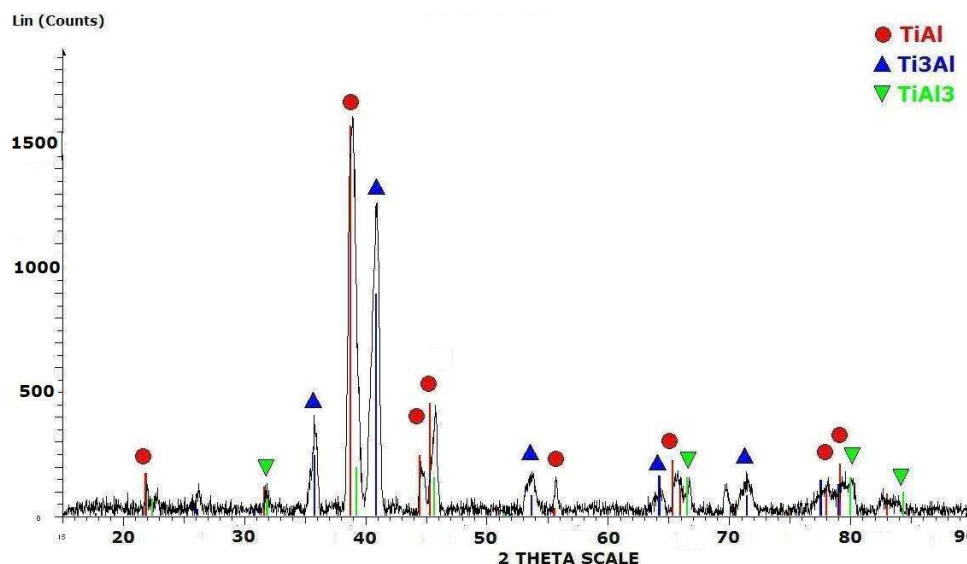


La densidad aumenta al aumentar el tiempo de aplicación hasta llegar a los 7 s. A partir de este valor, un incremento del tiempo no produce un aumento en la densificación. Hay que tener en cuenta que la velocidad de enfriamiento de estos procesos es muy rápida, por lo que la aplicación de la carga únicamente es efectiva varios segundos después de que la reacción se haya propagado.

La densidad máxima obtenida mediante este proceso fue de **98-99 % del valor teórico**.

### 3.1.1.3.2 Fases cristalográficas

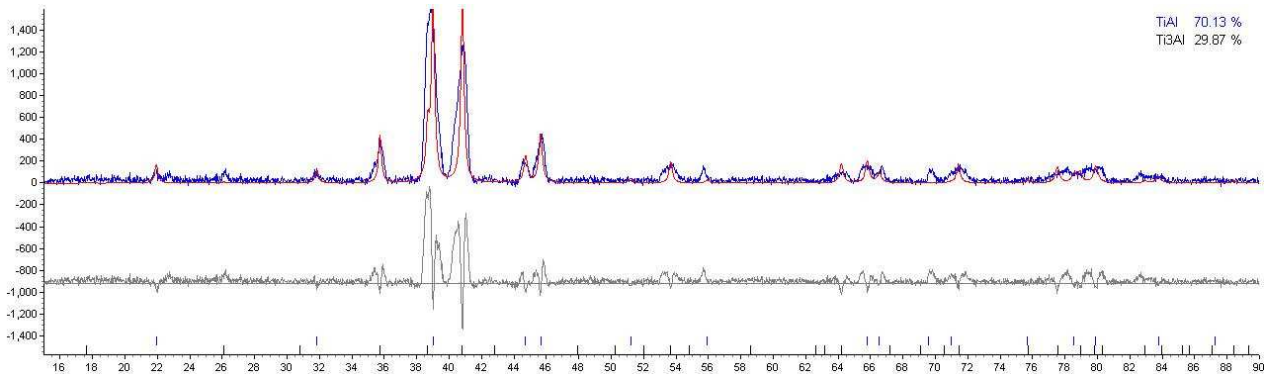
El análisis de la difracción de rayos X muestra presencia de tres fases cristalográficas:  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$  y  $\text{TiAl}_3$ . Las dos primeras son las fases de equilibrio que se pueden observar en el diagrama de fases (ver *Figura 1*). Sin embargo, también se observa, aunque de forma residual, la fase intermedia  $\text{TiAl}_3$  (tetragonal con grupo espacial  $I4/mmm$  y parámetros de red  $a$ : 0,38537 nm,  $c$ : 0,50839). Esto se debe a que el proceso de SHS-IF es muy rápido, por lo que pueden aparecer fases intermedias en la microestructura, especialmente si tenemos en cuenta que partimos de elementos puros.



**Figura 52.** Difracción de rayos X, SHS-IF después de la síntesis

Se puede observar que las fases mayoritarias son la  $\text{TiAl}$  y  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , mientras que la  $\text{TiAl}_3$  es secundaria.

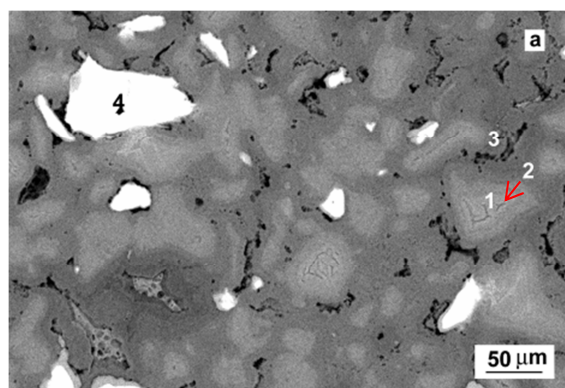
La relación entre las dos fases mayoritarias se calculó de forma aproximada mediante Rietveld, En la figura *Figura 53* la línea azul representa el diagrama de difracción experimental y la línea roja el diagrama teórico calculado mediante Rietveld. Se estima un alto porcentaje de  $Ti_3Al$  de alrededor del 30 %.



**Figura 53.** Análisis Rietveld, SHS-IF después de la síntesis (% en peso)

### 3.1.1.3.3 Microestructura

En cuanto a la microestructura del material, en la *Figura 54* se puede observar la imagen obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido.



**Figura 54.** Material obtenido mediante ignición forzada, Imagen microscopio electrónico de barrido (SEM-BES)

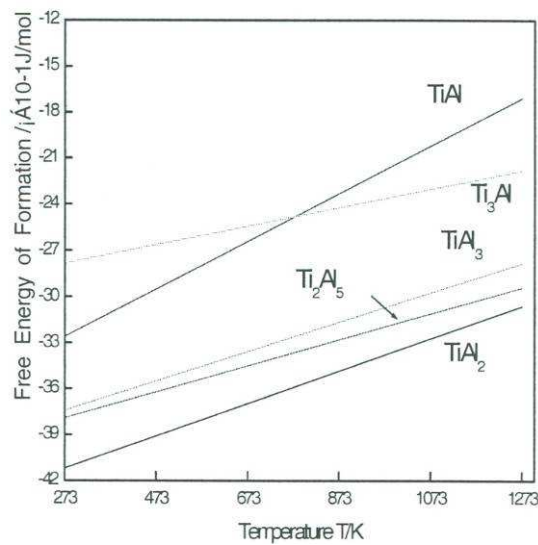
En dicha imagen se pueden diferenciar varias zonas, cuya composición se analizó mediante EDS (ver *Tabla 14*):

- La zona 1 hace referencia al corazón de los granos (el centro). La composición de esta zona es prácticamente titanio puro.
- La superficie de los granos (zona 2).- La composición de esta zona va variando desde en centro al exterior. La parte central es más rica en titanio y el contenido de aluminio aumenta gradualmente hacia el exterior. Las composiciones se corresponderían con las fases  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (relación 3:1 molar entre Ti y Al) y  $\text{TiAl}$ .
- La matriz más oscura que se encuentra entre los granos (zona 3).- La composición se corresponde con el compuesto  $\text{TiAl}_3$  (relación 1:3 molar entre Ti y Al). En esta zona también existe cierta concentración de Cr, ya que este material difunde en el Al a baja temperatura debido al eutéctico existente entre estos dos elementos. De todos modos, existe un gradiente de concentración de Al en los que se podrían encontrar diferentes fases:  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_2$  y  $\text{TiAl}_3$
- La zona 4 presenta partículas brillantes, cuya composición es prácticamente niobio puro. Esto indica que la temperatura de la reacción no ha sido suficiente para conseguir la difusión del niobio en la matriz.

**Tabla 14.** Análisis composicional mediante EDS (SHS ignición forzada)

Zone	Al	Ti	Cr	Nb
1	---	99	---	----
2	15	85	---	----
3	70	26-	4	---
4	1	3	---	96

Para establecer un mecanismo aproximado de reacción se puede observar la *Figura 55*, que representa la energía libre de formación de los compuestos frente a la temperatura. Se observa que los productos que se formarán con mayor facilidad (menor energía libre) son los ricos en aluminio, siendo el más representativo el  $\text{TiAl}_3$ .



**Figura 55.** Energía libre frente a temperatura para el sistema Ti-Al [147]

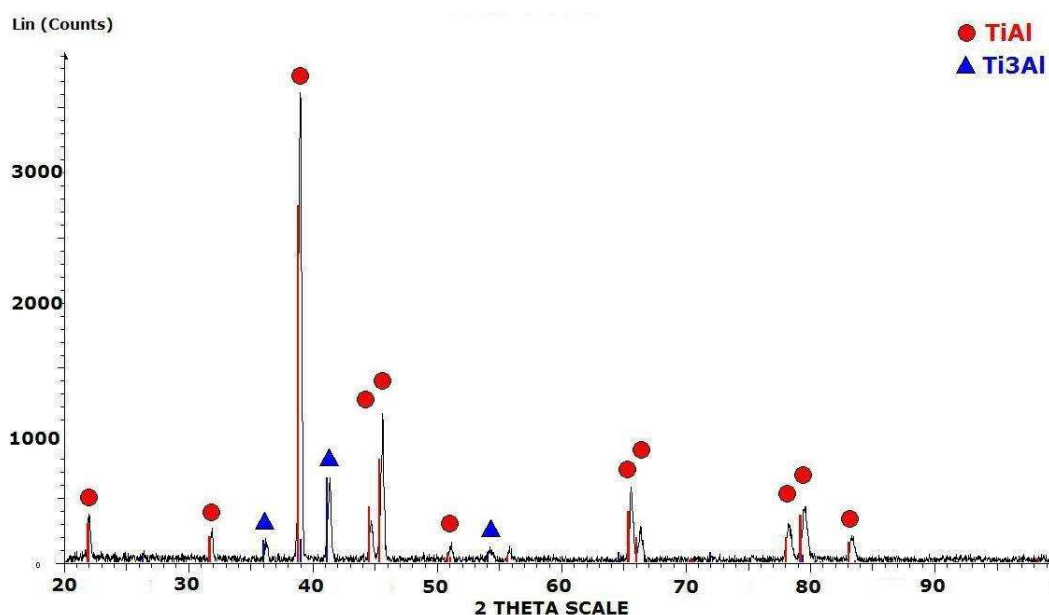
Por lo tanto, la primera reacción será:  $\text{Ti} + 3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3$ . Una vez se ha formado este compuesto, el aluminio continúa difundiendo a través de las partículas y se forman los compuestos más ricos en titanio, por ejemplo:  $\text{TiAl}_3 + 4\text{Ti} \rightarrow 2\text{TiAl} + \text{Ti}_3\text{Al}$

Según el diagrama de fases Ti-Al (ver Figura 1), con esta composición los productos de equilibrio deberían ser TiAl y  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , pero hay que tener en cuenta que el proceso considerado es muy rápido, por lo que aparecen compuestos de no-equilibrio.

#### 3.1.1.4 Optimización de los post-tratamientos

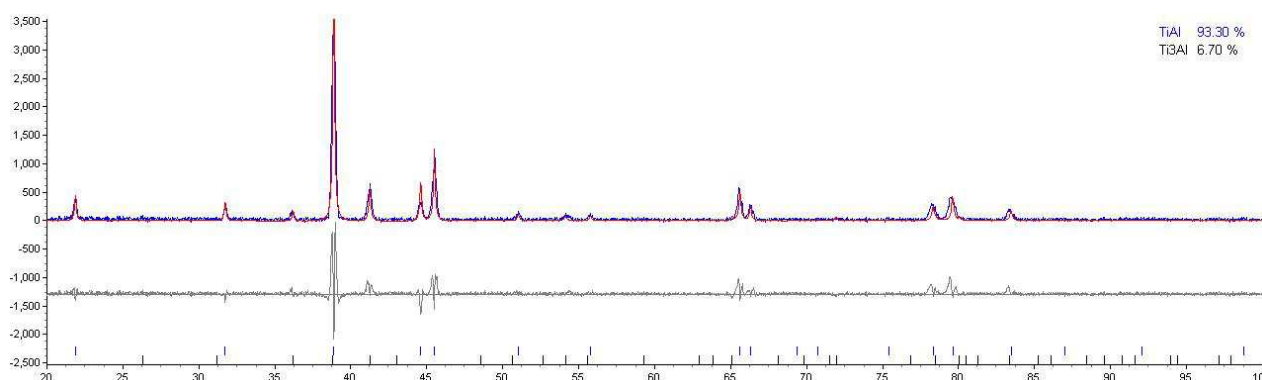
Para finalizar el proceso de difusión y obtener microestructura laminar, a las muestras obtenidas mediante ignición forzada se les aplicó un tratamiento térmico por encima de la temperatura de transición  $\alpha$ . En este caso, el tratamiento fue de 1375 °C durante 1 h. Para mayor información sobre las condiciones de los ciclos térmicos consultar el apartado de técnicas experimentales (2.2.4).

El análisis de fases (Figura 56) muestra que después del tratamiento térmico únicamente aparecen las fases de equilibrio (TiAl y  $\text{TiAl}_3$ ).



**Figura 56.** Difracción de rayos X, SHS-IF después de tratamiento térmico

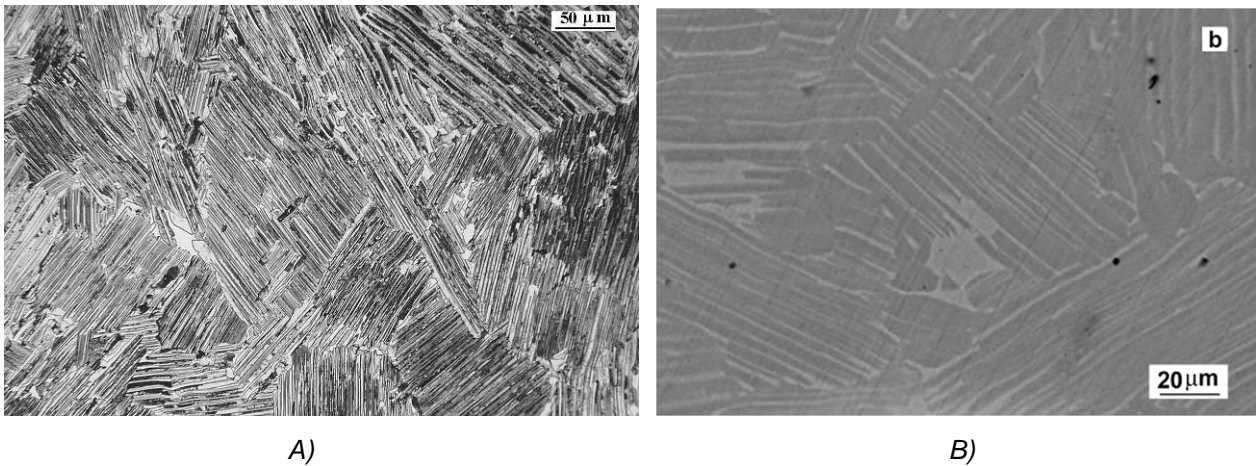
Mediante Rietveld se observó que la fase TiAl es claramente mayoritaria (93 %), frente a la  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (7 %).



**Figura 57.** Análisis Rietveld, SHS-IF después del tratamiento térmico (% en peso)

La línea azul representa el diagrama de difracción experimental y la línea roja el diagrama teórico calculado mediante Rietveld. En este caso ambos son prácticamente idénticos, por lo que el cálculo teórico realiza un ajuste adecuado de los datos experimentales.

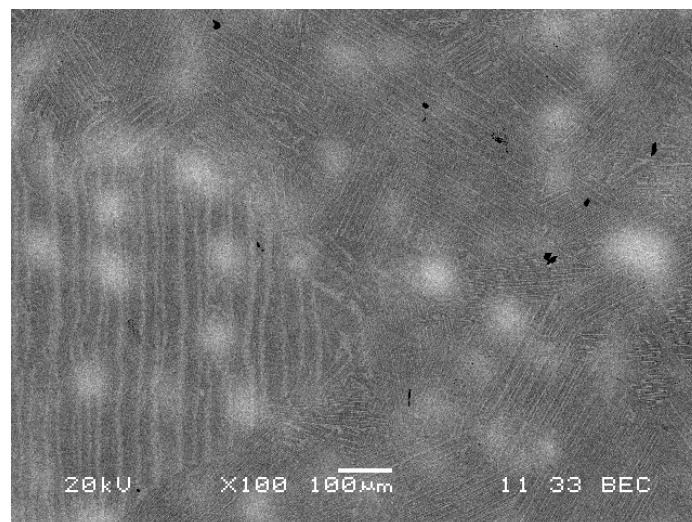
En cuanto a la microestructura, la *Figura 58* muestra imágenes tomadas mediante microscopía óptica (figura A) y electrónica (figura B).



**Figura 58.** Imágenes de muestras obtenidas mediante SHS ignición forzada y tratamiento térmico a) Microscopio óptico, b) microscopio electrónico (electrones secundarios)

Como se puede observar, tras el tratamiento térmico, la microestructura es totalmente laminar con un tamaño de grano de unas 200-300 micras.

Además, en la imagen obtenida mediante electrones retrodispersados (*Figura 59*) se puede observar que el Nb (zonas más claras) se encuentra mejor distribuido en la matriz después del tratamiento térmico. Es importante recordar que las muestras después de la síntesis presentaban partículas de niobio sin reaccionar. Tras el tratamiento térmico todavía se pueden intuir zonas ricas en niobio, pero ya se encuentra distribuido dentro de la matriz.



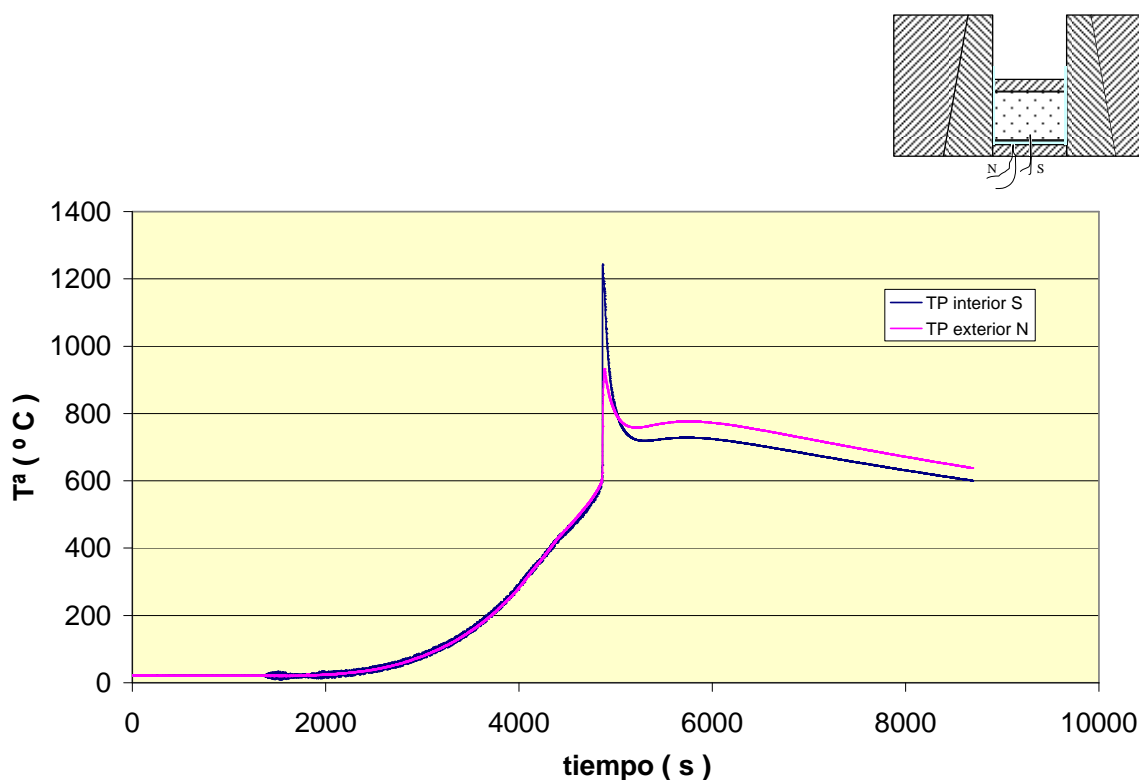
**Figura 59.** Imagen electrones retrodispersados de muestra obtenida mediante SHS ignición forzada tras el tratamiento térmico

### 3.1.2 SHS mediante explosión térmica (SHS-ET)

#### 3.1.2.1 Explosión térmica sin compactación

Como en los ensayos con carga no se pudo introducir un termopar en contacto con la muestra, fue necesario realizar varios ensayos previos sin carga para conocer la relación entre la temperatura del horno y la temperatura de la muestra.

Se colocaron dos termopares (ver *Figura 60*), uno de ellos en contacto con el molde de grafito y otro introducido dentro de la muestra. El termograma de la *Figura 60* muestra que la reacción comienza aproximadamente a la temperatura de fusión del aluminio y se alcanza una temperatura de combustión de unos 1230 °C.



**Figura 60.** Termograma de una muestra obtenida por Explosión Térmica sin carga

Con estos ensayos se determinó que la temperatura del horno era de 900°C (velocidad de calentamiento 15°C/min) cuando el material comenzó a reaccionar. Por lo que se tomará este valor como referencia para los ensayos con carga.

### 3.1.2.2 Explosión térmica con compactación

#### 3.1.2.2.1 Proceso de densificación

Los parámetros más importantes a optimizar en el proceso de explosión térmica son:

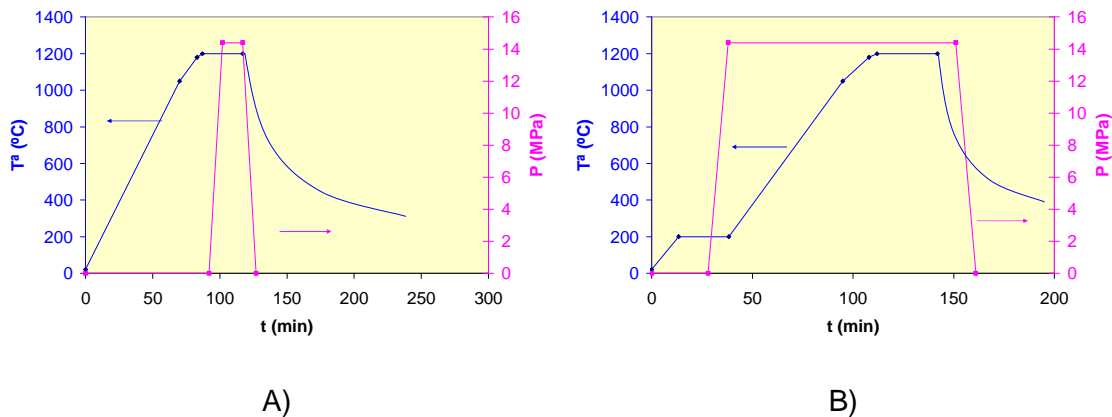
- Modo de aplicación de la carga
- Temperatura máxima del ciclo

El objetivo de esta optimización fue maximizar la densidad del producto final y la difusión de los componentes (homogeneidad). Los demás parámetros de los ciclos se pueden consultar en la sección de Técnicas experimentales (sección 2.2.3.2). En todos los casos, el mantenimiento a temperatura máxima fue de 30 min.

En cuanto al modo aplicación de la carga, se seleccionaron dos métodos:

- Método 1: la carga se aplica una vez se ha alcanzado la temperatura máxima.
- Método 2: la carga se aplica a baja temperatura. En este caso se aplicó a 200 °C.

En la Figura 61 se pueden observar los gráficos de los dos ciclos de aplicación. El azul se presenta el perfil de temperatura y el rosa el ciclo de carga.

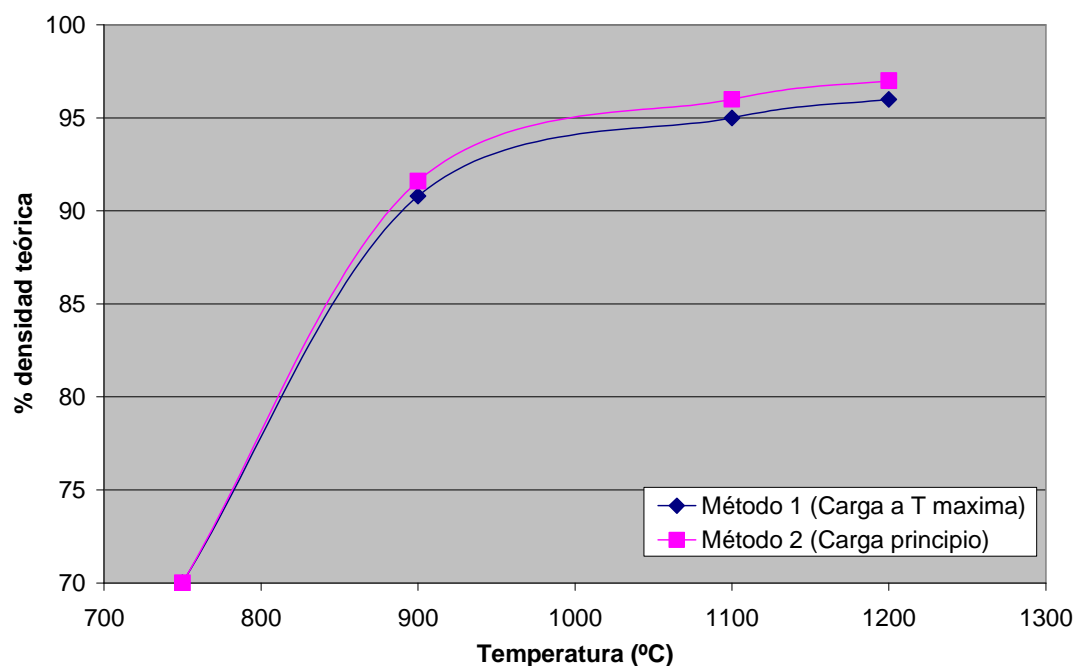


**Figura 61.** Modelos de aplicación de la carga en Explosión térmica

Para cada uno de los métodos se hicieron ensayos a diferentes temperaturas máximas, variando los valores entre 750 y 1200 °C (temperatura de horno). Para simplificar el estudio, en cuanto a microestructura y fases cristalográficas, se presentarán datos a 900 y 1200 °C.



En la *Figura 62* se presentan los resultados de densidad (% de la densidad máxima) en función de la temperatura y del método de compactación.

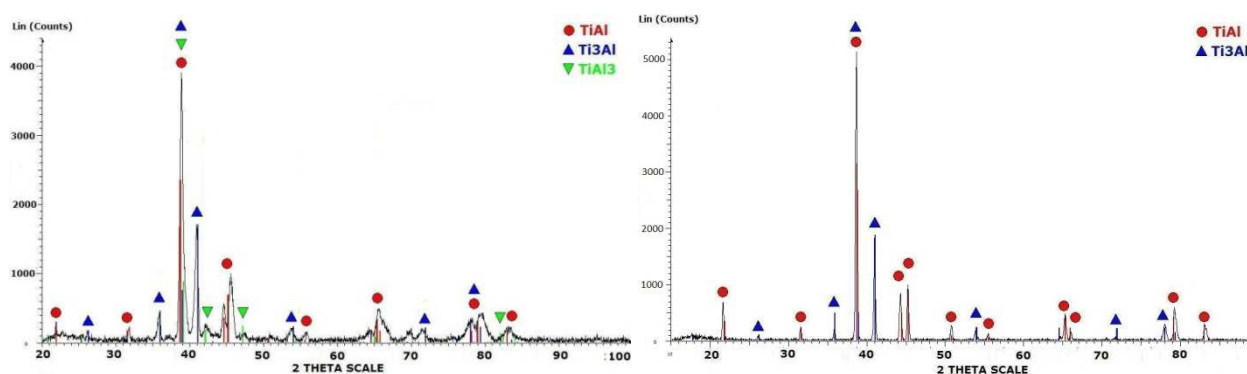


**Figura 62.** Densidad en función del método de compactación y la temperatura (explosión térmica)

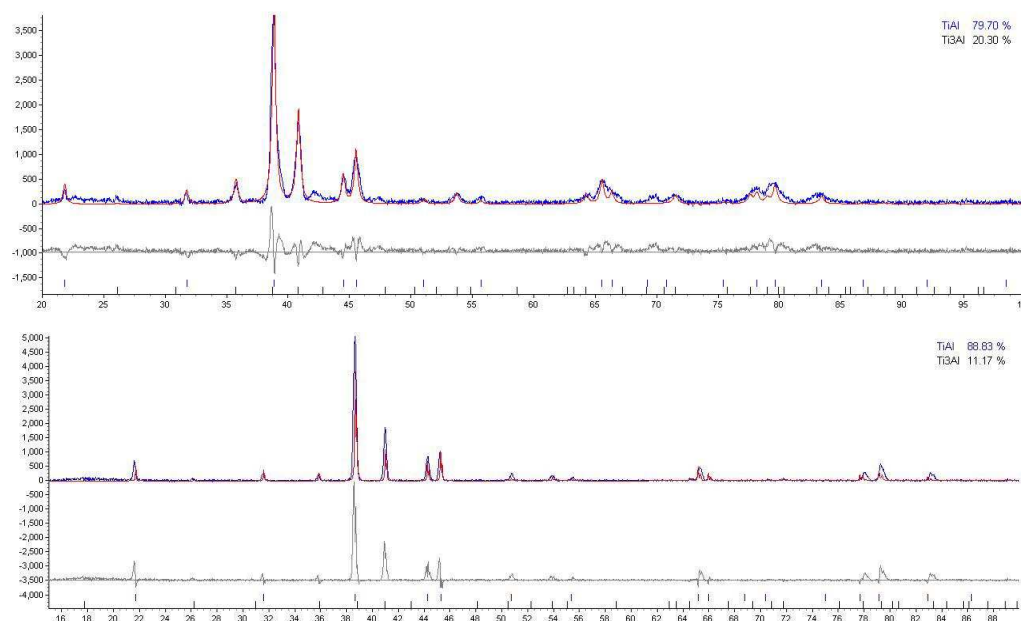
Se puede observar que las densidades obtenidas mediante el método 2 (carga desde el principio) son ligeramente superiores en todos los casos. En este material parece que aplicación de la carga a baja temperatura tiene un efecto beneficioso sobre la densidad final obtenida. Esto puede deberse a la alta plasticidad y deformación del aluminio a baja temperatura, fenómeno que ha sido estudiado en procesos del forjado y extrusión de polvo en frío [148]. Este fenómeno de fluencia a baja temperatura también se observa en el procesamiento de aleaciones de aluminio mediante presado en caliente a temperaturas de hasta 400-500 °C [149, 150].

#### 3.1.2.2.2 Fases cristalográficas

Se utilizó la difracción de rayos X, para comparar las fases cristalográficas a 900 y 1200 °C, hay que indicar que no se observaron diferencias dependiendo del método de prensado.



**Figura 63.** Difracción de rayos X: A) Explosión térmica 900 °C. B) Explosión térmica a 1200°C

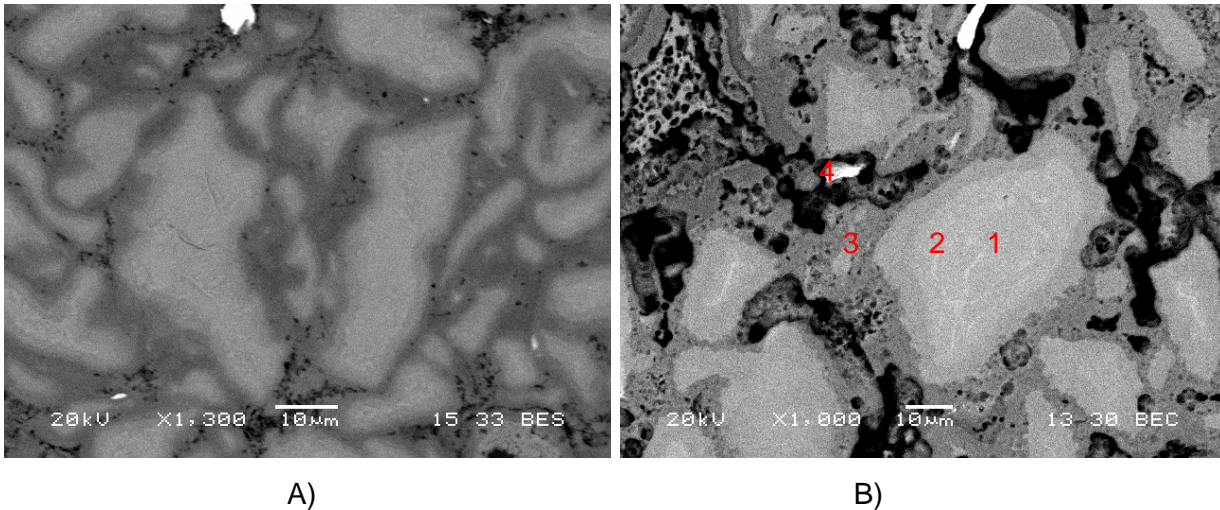


**Figura 64.** Análisis Rietveld, Difracción de rayos X: Explosión térmica a 900°C (arriba) 1200 °C (abajo)

La difracción de rayos X muestra que en los materiales obtenidos a 1200 °C, las fases presentes son las de equilibrio: TiAl y Ti<sub>3</sub>Al, mientras que en las muestras obtenidas a 900°C, aparecen otras fases como el TiAl<sub>3</sub>, lo que indica que la reacción ha sido incompleta. En ambos casos la fase mayoritaria es la fase gamma, con la fase alpha 2 como secundaria. El análisis Rietveld muestra que al aumentar la temperatura del ciclo disminuye la presencia de la fase Ti<sub>3</sub>Al (cambia de un 20 a un 11 %).

### 3.1.2.2.3 Microestructura

A continuación se presenta la microestructura para muestras obtenidas a 900 °C y 1200 °C, variando los métodos de prensado. Para las **muestras a 900 °C**, la microestructura no dependió en gran medida del método de prensado, y en ambos casos aparece una microestructura muy similar (*Figura 65*).



**Figura 65.** Imágenes MEB: A) Explosión térmica a 900 °C, método prensado 1. B) Explosión térmica a 900 °C, método de prensado 2.

Mediante EDS se analizó la composición de diferentes zonas de las muestras. Se diferenciaron las siguientes partes (ver *Figura 65*):

**Tabla 15.** Análisis de composición mediante EDS (% at.), SHS-ET

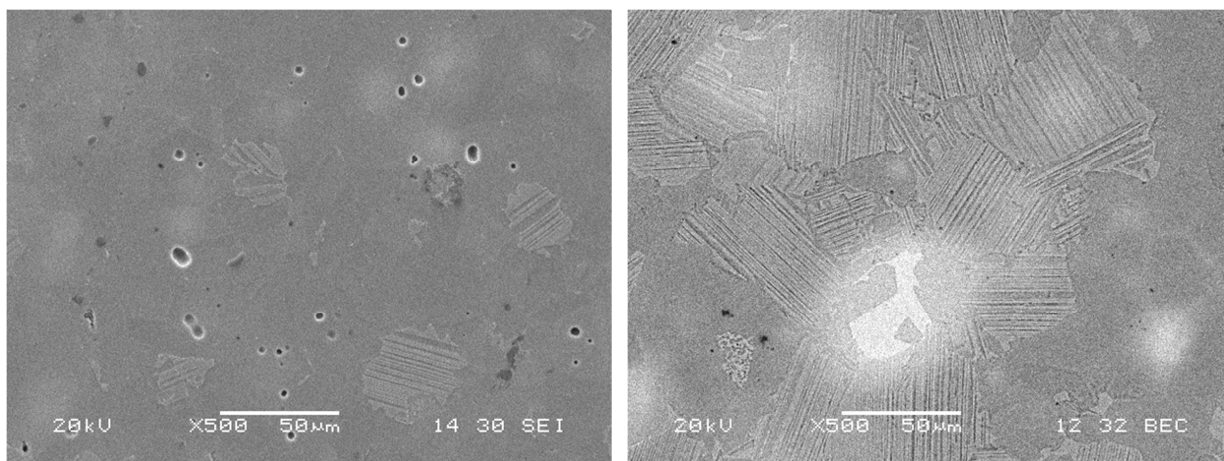
Zone	Al	Ti	Cr	Nb
1	---	99	---	---
2	14	86	---	---
3	71	27	2	---
4	1	3	---	96

- El corazón de los granos en su zona central (zona 1).- La composición de esta zona es prácticamente titanio puro.
- La superficie de los granos (zona 2).- La composición en Ti y Al de los granos es gradual, y varía desde lo que se correspondería con la fase  $Ti_3Al$  (relación 3:1 molar entre Ti y Al) observada mediante difracción de rayos X hasta la fase  $TiAl$ . Cuanto más cerca del centro del grano el contenido de titanio es mayor.

- La matriz más oscura que se encuentra entre los granos (zona 3).- La composición se correspondería con el compuesto  $\text{TiAl}_3$  (relación 1:3 molar entre Ti y Al) aunque también existe una variación del contenido de aluminio.
- Las partículas brillantes.- La composición es prácticamente niobio puro.

Se ha observado que la reacción comienza con la fusión del aluminio, que rodea a las partículas de titanio. A partir de ese momento comienza el fenómeno de difusión del aluminio dentro de la partícula. Sin embargo, en este caso, la difusión no ha sido completa, y por esa razón la composición el corazón de las partículas es casi titanio puro. Según nos dirigimos hacia el exterior de las partículas de Ti, aparecen compuestos más ricos en aluminio. También aparecen partículas de niobio sin reaccionar, por lo que parece que la temperatura no ha sido suficiente para provocar la difusión del aluminio dentro de dichas partículas. Hay que tener en cuenta que el punto de fusión del niobio es  $2477^\circ\text{C}$ , frente a los  $1668^\circ\text{C}$  del titanio, por lo que la difusión por temperatura es más complicada. No es sencillo observar zonas ricas en cromo, aunque si aparece mayor contenido en este elemento algunas zonas ricas en aluminio, por lo que parece que ha habido una mejor difusión que en el caso del niobio.

Si se aumenta la temperatura del ciclo a  $1200^\circ\text{C}$ , la microestructura es bastante diferente (ver *Figura 66*):



**Figura 66.** Imágenes MEB: A) Explosión térmica a  $1200^\circ\text{C}$ , método prensado 1. B) Explosión térmica a  $1200^\circ\text{C}$ , método de prensado 2

En este caso, ya no se observan partículas ricas en titanio. Se observa una matriz, cuya composición es similar a la fase  $\text{TiAl}$  (50 % atómico entre Ti y Al) y algunas partículas laminares. Parece que con el método de prensado 2, la presencia de granos laminares puede

ser algo mayor en algunas zonas. Las partículas claras son zonas ricas en Nb, que no ha difundido completamente en la matriz y aparecen en ambas muestras. La difusión del cromo es bastante homogénea a lo largo de la matriz.

Más información sobre el efecto de la carga sobre la microestructura del material se pueden encontrar en la publicación realizada en la revista International Journal of SHS [151].

#### 3.1.2.2.4 Consideraciones tecnológicas sobre de la síntesis mediante SHS-TE

Considerando lo expuesto anteriormente, se puede indicar que:

- La densidad obtenida mediante los dos métodos de prensado no es suficiente, ya que la porosidad es mayor del 1 % (alrededor del 3 % en el mejor de los casos). Se obtienen mejores resultados aplicando la carga desde el principio del proceso.
- La difusión de los componentes no es completa en ninguno de los casos. A 900 °C, se observan partículas ricas en titanio, mientras que a 1200 °C la difusión es mayor, pero todavía se pueden observar partículas ricas en niobio.
- De este modo, será necesario realizar post-tratamientos que reduzcan la porosidad residual y completen la difusión de los componentes.

#### 3.1.2.3 Optimización de los post-tratamientos

Como ya se ha indicado, el objetivo de estos post-tratamientos fue reducir la porosidad, conseguir la difusión completa de los componentes y obtener la microestructura deseada, que en este caso es la totalmente laminar. La microestructura totalmente laminar se obtiene realizando tratamientos por encima de la temperatura de transición  $\alpha$ , que para esta composición es superior 1364 °C (ver apartado 1.1).

Para cumplir los objetivos se utilizaron tratamientos térmicos convencionales y prensado isostático en caliente (PIC o HIP en inglés). De este modo, se siguieron cuatro estrategias diferentes:

- **RUTA 1: Tratamientos térmicos  $T^a > T_\alpha$ :** El objetivo de esta ruta fue obtener la difusión de los componentes y la microestructura laminar en un único ciclo. El problema de esta ruta fue la porosidad remanente.
- **RUTA 2: Tratamientos térmicos  $T^a > T_\alpha$  + HIP  $T^a < T_\alpha$ :** Se realizó un tratamiento térmico para ajustar la microestructura y un HIP posterior para reducir la porosidad.
- **RUTA 3: HIP  $T^a < T_\alpha$  + Tratamiento térmico  $T^a > T_\alpha$ :** Se realizó un HIP por debajo de la temperatura de transición  $\alpha$  para reducir la porosidad y un tratamiento térmico posterior para ajustar la microestructura.
- **RUTA 4: HIP  $T^a > T_\alpha$ :** Se realizó tanto la densificación como el ajuste microestructural en un único ciclo HIP con una temperatura superior a la  $T_\alpha$ .

Como material de partida (material después de la explosión térmica), se seleccionaron materiales obtenidos a 1200 °C ya que su densidad era mayor. Se hizo alguna prueba previa con materiales obtenidos a 900 °C, pero el proceso de HIP no fue efectivo con materiales tan porosos.

En la siguiente tabla se recogen las condiciones más importantes de las diferentes rutas de fabricación, indicando secuencialmente los diferentes ciclos. En cada ciclo se indican los parámetros más importantes: temperatura máxima del ciclo y duración a máxima temperatura (en el caso del HIP se incluye la presión). Las demás condiciones de los ciclos (velocidades calentamiento/ enfriamiento, atmósfera, etc) se pueden encontrar en el apartado de descripción de técnicas experimentales.

**Tabla 16.** Condiciones de los post-tratamientos (Explosión térmica)

	<b>T Térmico 1</b>	<b>HIP</b>	<b>T Térmico 2</b>
<b>RUTA 1</b>	1375 °C, 1 h	-	-
<b>RUTA 2</b>	1375 °C, 1 h	1260°C, 2 h, 200 Mpa	-
<b>RUTA 3</b>	-	1260°C, 2 h, 200 Mpa	1375 °C, 1 h
<b>RUTA 4</b>	-	1375 °C, 2 h	-

NOTA: Esta tabla indica una secuencia de ciclos, es decir, primero se realizaría en TT 1, luego el PIC y luego el TT 2.

Las muestras obtenidas mediante las cuatro rutas se caracterizaron en cuanto a densidad y microestructura. En la *Tabla 17* se puede observar los principales resultados de los diferentes tratamientos térmicos:

**Tabla 17.** Resumen caracterización post-tratamientos (Explosión térmica)

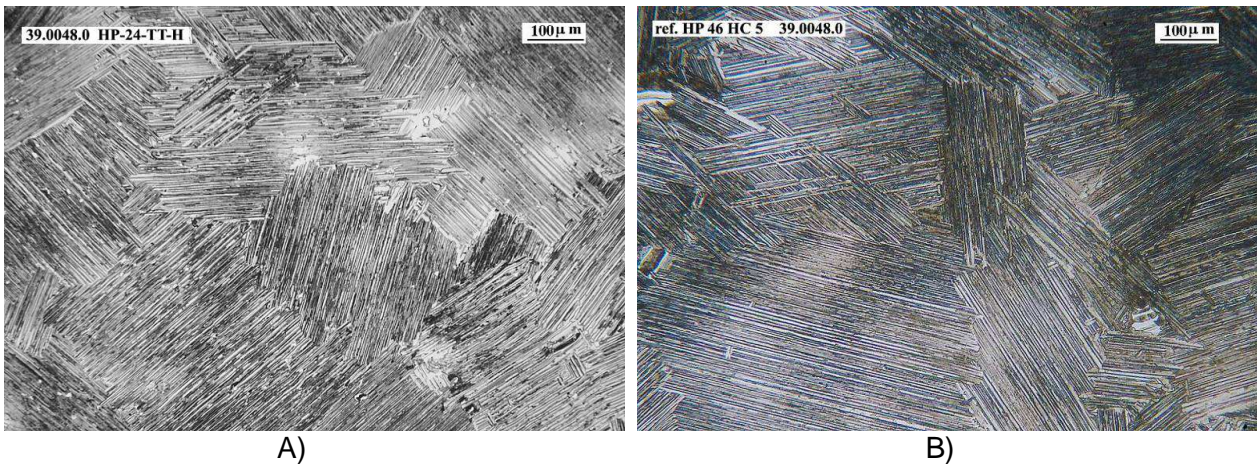
<b>RUTA</b>	<b>Densidad (% valor teórico)</b>	<b>Microestructura</b>	<b>Tamaño de grano (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Observaciones</b>
<b>RUTA 1</b>	97	Totalmente laminar	200-250	Hay porosidad remanente
<b>RUTA 2</b>	99	Totalmente laminar, alguna zona no homogénea granular	300-400	Tamaño de grano no homogéneo
<b>RUTA 3</b>	98,5	Totalmente laminar	300-550	Tamaño de grano no homogéneo
<b>RUTA 4</b>	99	Totalmente laminar	300-400	Tamaño de grano homogéneo

De los resultados de la tabla se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El mayor grado de densificación se consigue con las rutas 2 y 4. En la ruta 1, en la que no se aplica HIP, no se obtiene un aumento de la densificación. En cuanto a los ciclos con HIP, es más efectivo aplicar el HIP después del tratamiento térmico y no antes.
- En todas las muestras se ha obtenido microestructura laminar, pero en cuanto al tamaño de grano si hay diferencias. El menor tamaño de grano se obtiene en la ruta 1, que es la que está compuesta por un único tratamiento. Las rutas 2 y 3 presentan mayor tamaño de grano, debido a la concatenación de tratamientos.

De este modo, únicamente por las rutas 2 y 4 se ha alcanzado el objetivo de 99 % de densidad. A modo de ejemplo, en la *Figura 67* se muestra la microestructura obtenida por ambas rutas. En ambos casos la microestructura es totalmente laminar y tamaño de grano similar. De este modo, se seleccionó la ruta 4 como post-tratamiento más adecuado ya que se trata de un único tratamiento térmico en vez de los dos necesarios para la ruta 2.





**Figura 67.** Micrografías microscopio óptico: resultado post tratamientos (Explosión térmica): A) Ruta 2, B) Ruta 4

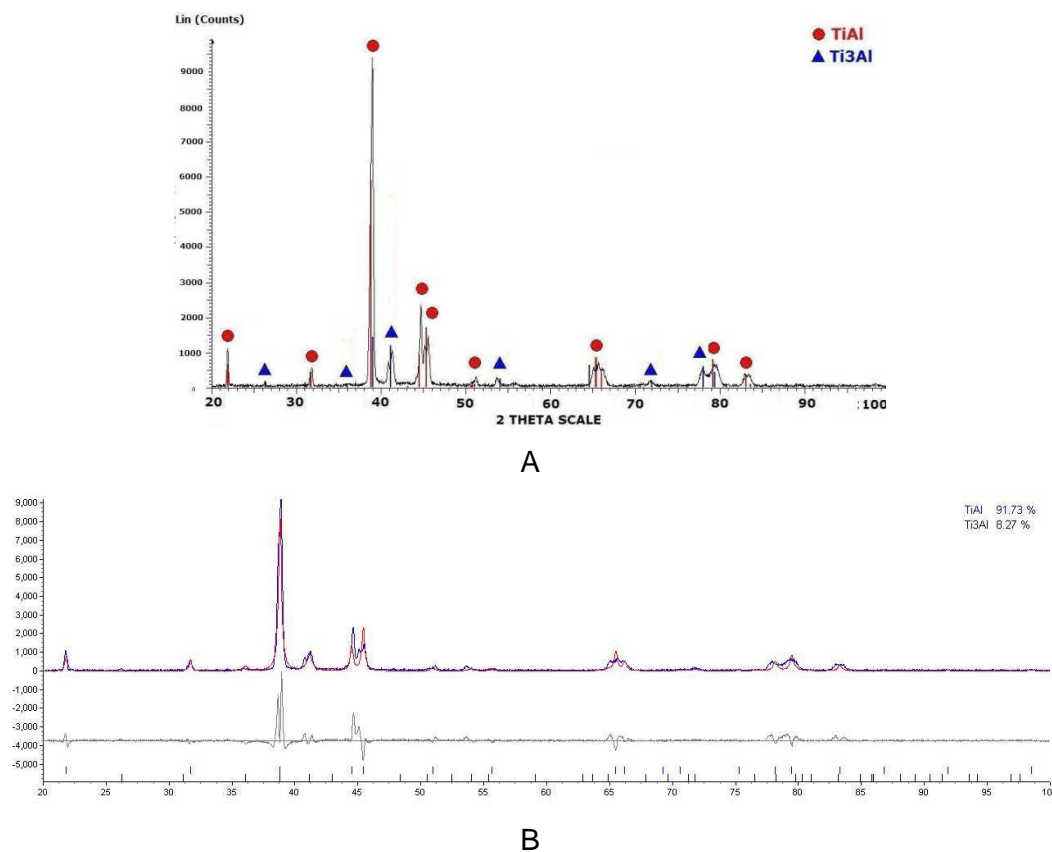
Aunque la ruta 4 (un único ciclo HIP a  $T > T_\alpha$ ) cumple los objetivos de densidad y microestructura, el tamaño de grano es bastante grande (300-400 micras). De este modo, Fue necesario optimizar el tiempo de mantenimiento del ciclo para reducir dicho tamaño de grano, manteniendo la porosidad por debajo del 1 %. Como resultado final, fue posible reducir el tamaño a unas 200-300 micras. Para conocer más detalles sobre la optimización del ciclo de HIP, consultar ANEXO 5.1.-. La microestructura final obtenida así como las condiciones del ciclo seleccionado se pueden observar en la *Figura 68*. Se trata de un único ciclo HIP en el que la temperatura se mantuvo a 1260 °C durante 2h y luego se elevó la temperatura a 1375 °C durante 1 h. Este ciclo doble cumple con los dos objetivos propuestos, reducir la porosidad por debajo del 1 % y obtener microestructura totalmente laminar.



**Figura 68.** Imagen microscopio óptico: Ruta 4E: 1260°C, 2h +1375°C, 1h



La difracción de rayos X de la muestra confirma la presencia de las 2 fases principales TiAl y  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , siendo el porcentaje de esta última de un 8 %.



**Figura 69.** Difracción de rayos X (A) y análisis Rietveld (B) para muestra SHS-ET después de tratamiento térmico

### 3.1.3 SPS

#### 3.1.3.1 SPS con polvo prealeado (SPS-AL)

##### 3.1.3.1.1 Proceso de densificación

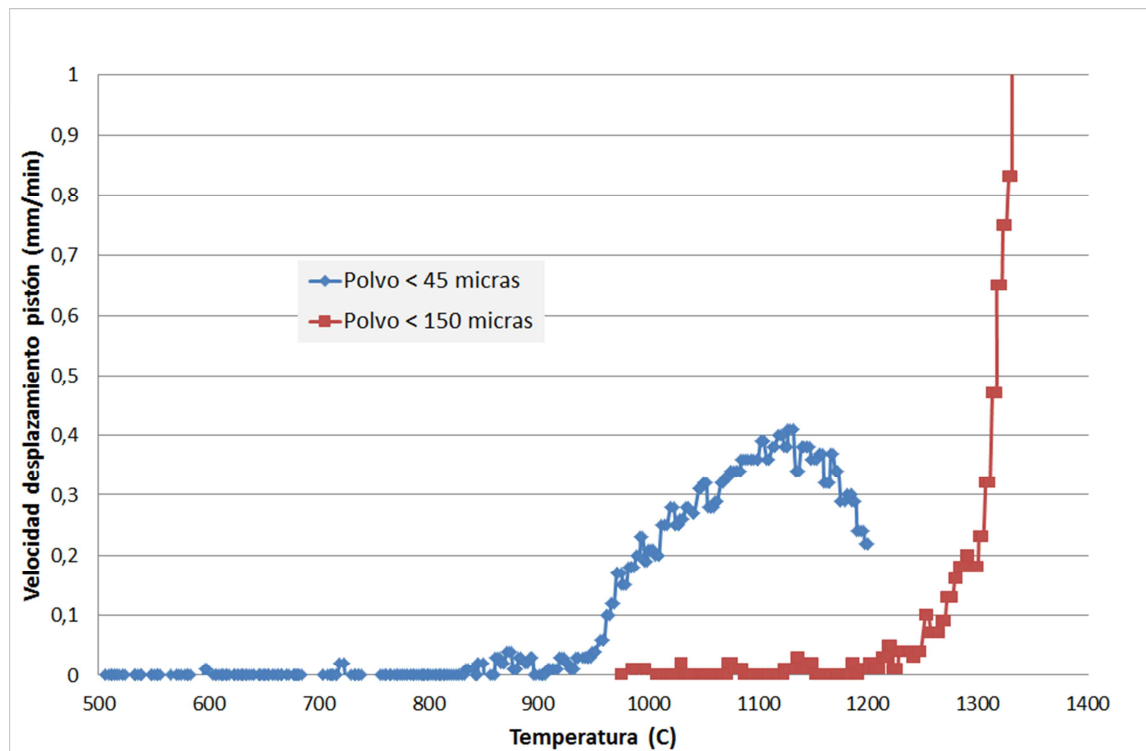
En el equipo de SPS, para conseguir la densificación del material los principales parámetros a optimizar fueron:

- Carga a aplicar
- Máxima temperatura del ciclo (es importante recordar que en este estudio se indican temperaturas de programación de la máquina, medidas en el molde de grafito, no coincidiría exactamente con la temperatura real del material)
- Tiempo de mantenimiento

Como ya se ha indicado en el apartado de materias primas, se han utilizado dos granulometrías de polvo diferentes:

- Polvo < 150 micras
- Polvo < 45 micras

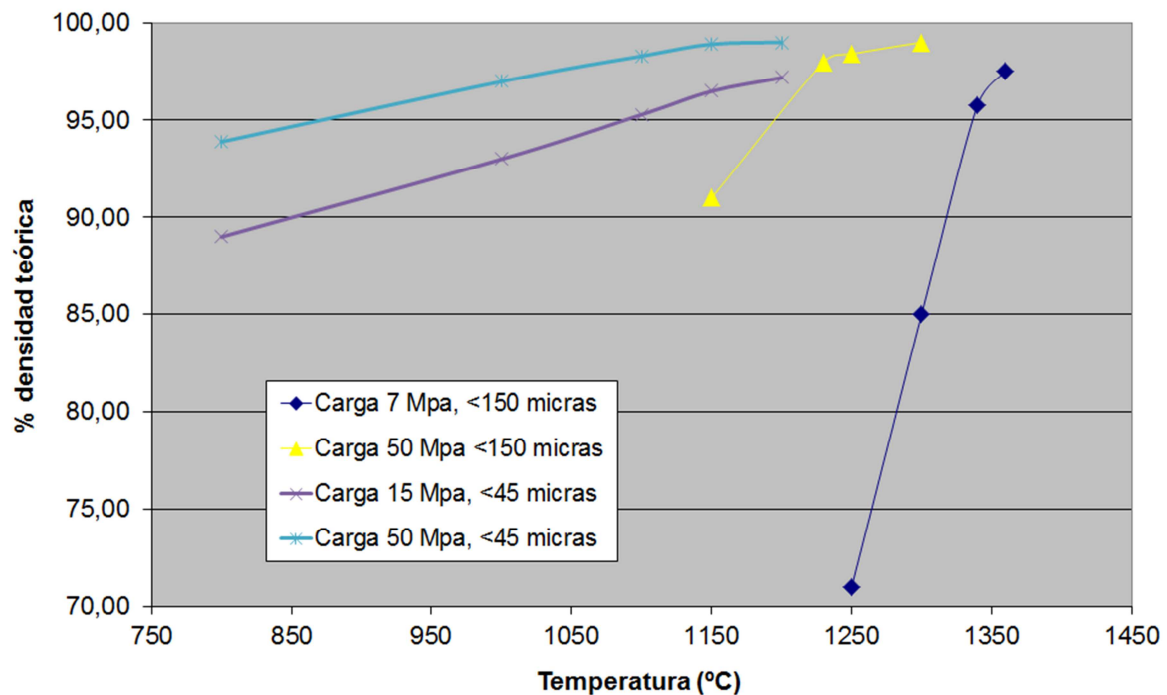
Para estudiar el **efecto de la temperatura** sobre la densificación del material, se realizaron dos ensayos a carga mínima (7 MPa) para ambos polvos. En la *Figura 70* se representa el desplazamiento del pistón durante el proceso de SPS frente a la temperatura alcanzada en cada momento. El desplazamiento del pistón es un indicativo indirecto de la densificación, ya que un desplazamiento positivo del pistón implica un aumento de la compactación de la muestra.



**Figura 70.** Velocidad desplazamiento del pistón frente a la temperatura (proceso de densificación): SPS con polvo aleado

Se puede observar que para el polvo grueso, el desplazamiento del pistón prácticamente no se produce hasta los 1200 °C. Esto implica que el polvo densifica a temperatura muy alta. A partir de los 1340 °C el desplazamiento es muy pronunciado debido a la presencia de gran cantidad de fase líquida. Sin embargo, para el polvo fino, el desplazamiento comienza alrededor de los 900 °C y es muy pronunciado entre los 1000-1200 °C. Con el polvo fino no es aconsejable subir de esta temperatura, ya que la elevada fluencia del polvo provoca daños en los moldes.

El **efecto de carga** sobre la densificación del material se puede observar en la *Figura 71*. Se muestra la densidad teórica obtenida para distintos ensayos realizados a diferentes temperaturas y presiones. Cada serie de datos hace referencia a una presión determinada.

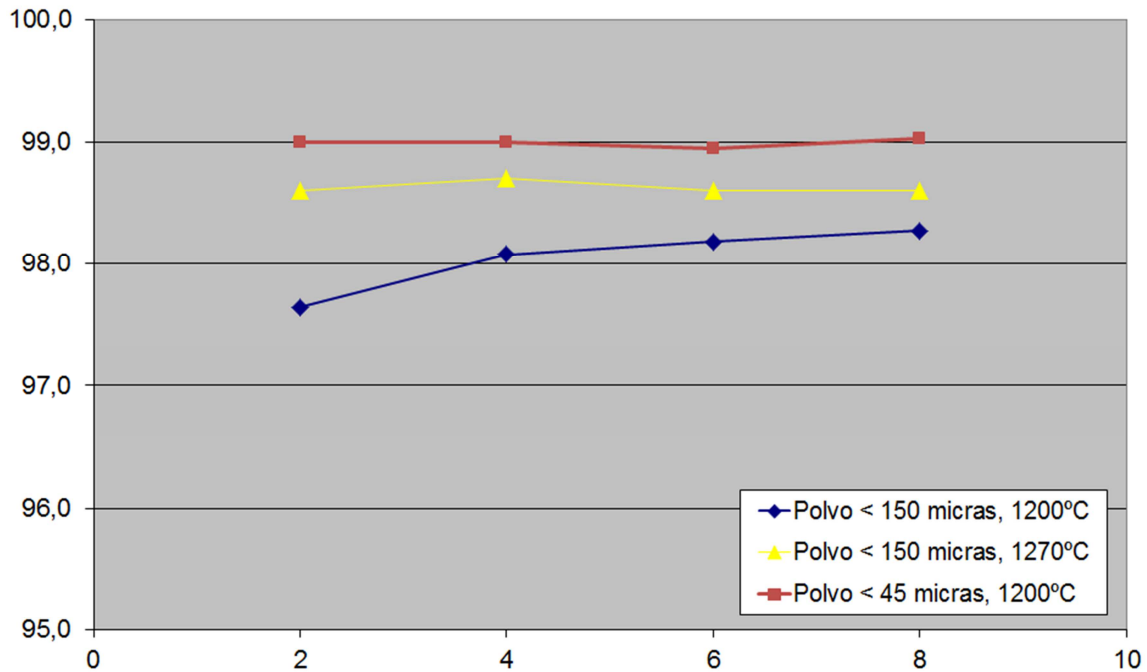


**Figura 71.** Densificación en función de la temperatura (SPS aleado)

Para el polvo grueso (<150 micras): se puede observar que para una presión muy baja (7 MPa), la máxima densificación se obtiene alrededor de los 1350°C. Por bibliografía, es conocido que la densificación sin carga (“pressure-less”) de polvo de la aleación Ti-48Al-2Cr-2Nb es difícil, ya que incluso elevando la temperatura hasta 1375 °C, no se supera el 70-75 % de densidad [152]. En este caso, a 7 MPa (carga mínima del equipo) es posible obtener una densificación superior al 97 % a 1340 °C. Utilizando presiones más altas (50 MPa), la máxima densificación se puede conseguir alrededor de los 1250°C.

Con el polvo más fino (< 45 micras) la densificación máxima se obtiene a una temperatura más baja. Aplicando 50 MPa es posible alcanzar la densificación máxima a los 1150 °C. Reduciendo la presión a 15 MPa no es posible alcanzar la densificación máxima en los rangos de temperatura estudiados (hasta 1200 °C).

En cuanto al **efecto del tiempo de mantenimiento**, la *Figura 72* presenta la densidad en función del tiempo de mantenimiento (entre 2 y 8 min) a diferentes temperatura y para ambos polvos.



**Figura 72.** Densificación en función del tiempo de mantenimiento (SPS aleado)

Se puede observar que para el polvo menor de 150 micras a 1200 °C el incremento del tiempo de mantenimiento reduce ligeramente la porosidad. Este efecto no se observa a 1270°C. Como ya se indicó anteriormente, el polvo menor de 45 micras densifica a una temperatura inferior, de este modo, a 1200 °C es posible obtener mayor densidad que con el otro polvo a temperaturas superiores. A la temperatura de 1200 °C, con el polvo fino no se observa incremento de la densidad debido al aumento del tiempo de mantenimiento.

Ambos polvos presentan la misma composición y forma de las partículas (esférica), por lo que el diferente comportamiento de densificación en caliente puede deberse a las siguientes diferencias: tamaño de partícula, distribución de tamaños y la estructura del polvo (fases cristalográficas y morfología de las mismas)

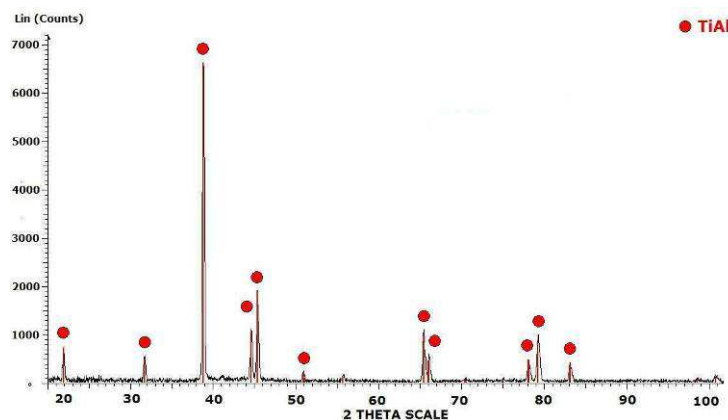
El polvo menor de 150 micras tiene un rango de distribución de tamaños muy reducido, es decir, casi todas las partículas son del mismo tamaño. Esto dificulta en gran medida el empaquetado del polvo en frío [153]. El polvo de 45 micras, además de ser más pequeño, presenta una distribución más amplia (hay variedad de tamaños), lo que facilita el empaquetamiento. Este efecto puede incrementar la densidad en verde del material, lo que podría mejorar la densidad final. Sin embargo, en este caso también hay una clara diferencia en el tamaño de partícula, lo

que suelen influir en gran medida el fenómeno de sinterización. Según la ecuación de Kingery [154] para explicar la sinterización en estado sólido, la velocidad de sinterización se incrementa al aumentar la temperatura, el tiempo o reduciendo el tamaño de partícula. El efecto del tamaño de partícula en la densificación mediante SPS se ha estudiado en varios metales como aluminio o cobre [155] y de forma general se indica que una reducción del tamaño de partícula incrementa el transporte másico responsable de la formación de los cuellos entre las partículas. También hay que destacar que las fases cristalográficas son diferentes en ambos polvos. El polvo mayor de 150 micras presenta fases de equilibrio (principalmente  $\gamma$ ) mientras que el polvo fino presenta fases de no equilibrio como la  $\alpha_2$  y la  $\beta$ . Es conocida la capacidad de deformación de la fase  $\beta$  a temperaturas reducidas [156], lo que facilitaría el proceso de deformación de las partículas del polvo menor de 45 micras a temperaturas más bajas.

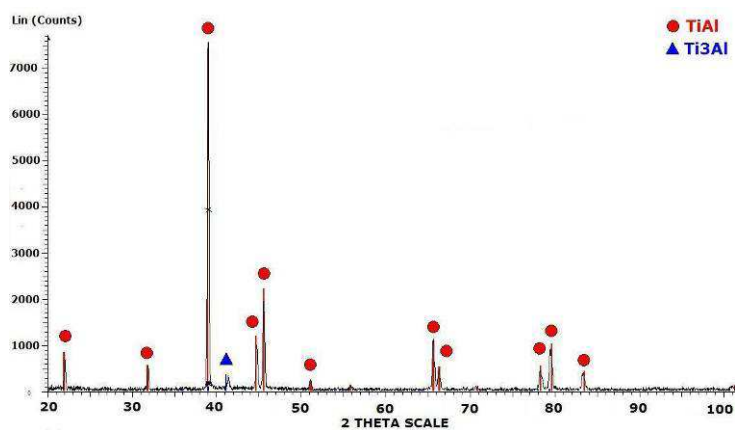
#### 3.1.3.1.2 Fases cristalográficas

Para observar los cambios de fase en función de la temperatura, se analizaron las fases cristalográficas mediante difracción de rayos X (*Figura 73, Figura 74, y Figura 75*). Estos ensayos se realizaron para ambos tipos de polvo y los resultados fueron similares. Se presentan los datos obtenidos para el polvo menor de 150 micras.

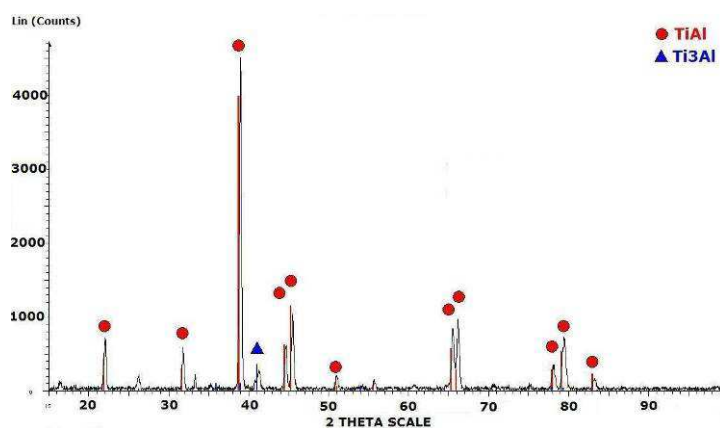
Se puede observar que a baja temperatura (1100 °C), se observa claramente la fase  $\gamma$ -TiAl (se intuye la presencia del pico máximo de la fase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al). Si se aumenta la temperatura, la presencia de la fase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al se hace más clara. Se realizó un análisis Rietvelt de las muestras y se determinó un contenido de  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al de 3 wt% a 1200 °C y de 4 wt% a 1360 °C.



**Figura 73.** DRX, Polvo aleado a 1100 °C (SPS)



**Figura 74.** DRX, Polvo aleado a 1200 °C (SPS)

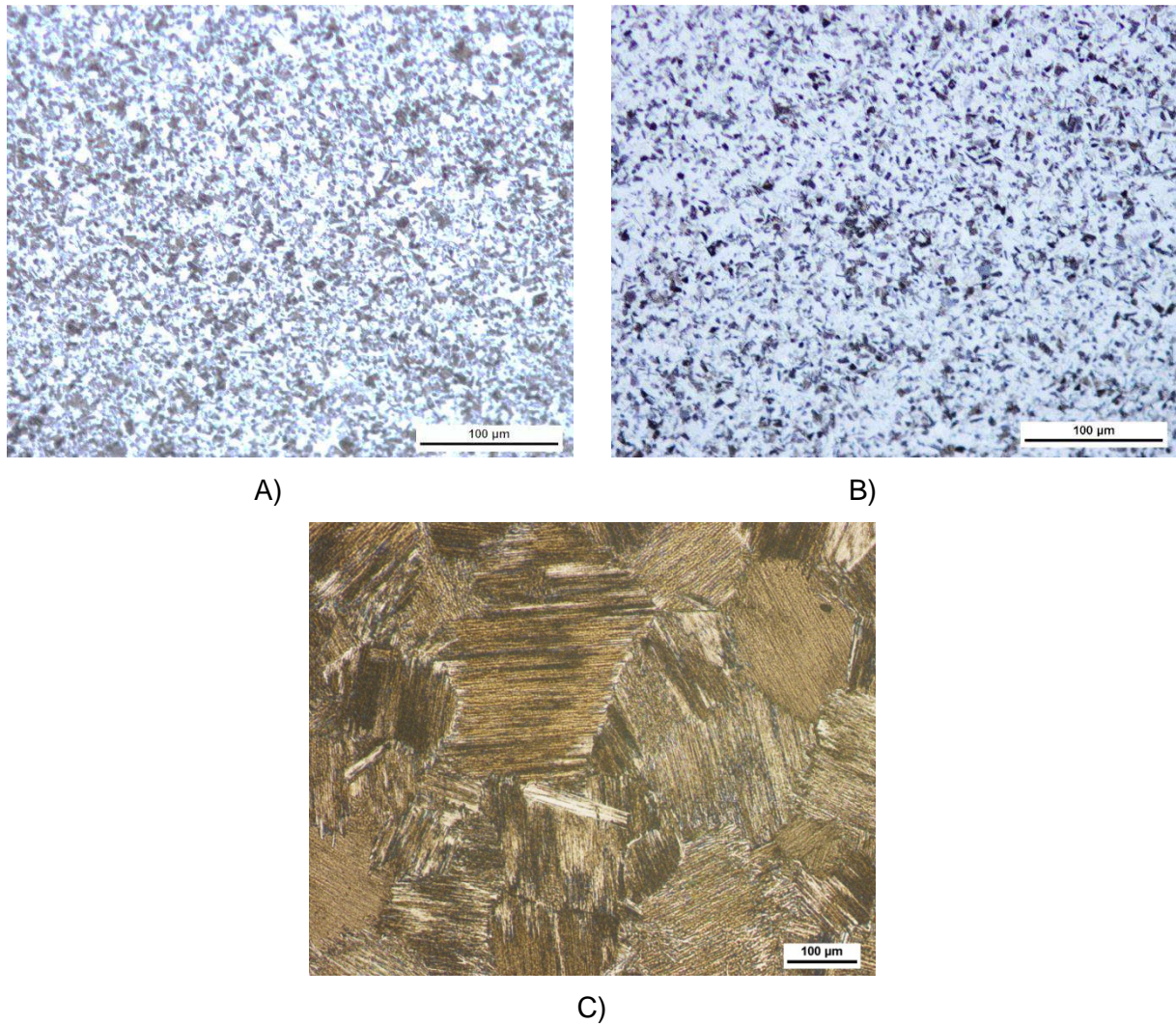


**Figura 75.** DRX, Polvo aleado a 1360 °C (SPS)

#### 3.1.3.1.3 Microestructura

Para estudiar la evolución de la microestructura en función de la temperatura, se presentan a continuación imágenes obtenidas mediante microscopía óptica para **polvo aleado menor de 45 micras** a diferentes temperaturas. En todos los ensayos el tiempo de mantenimiento fue de 2 min y la carga aplicada de 50 MPa.



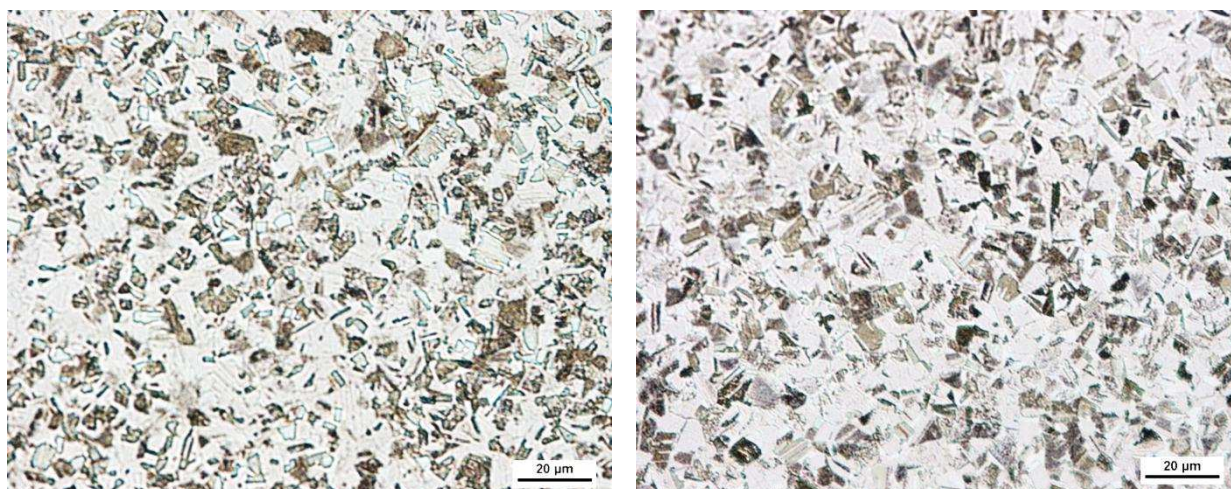


**Figura 76.** Imágenes microscopio óptico SPS aleado menor 45 micras A) 1100 °C (X200), B) 1150 °C (X200), C) 1200 °C (X100)

Se puede observar que no sólo cambia el tipo de microestructura, sino que el tamaño de grano también sufre un incremento muy importante a 1200 °C. A esta temperatura la microestructura es totalmente laminar, sin embargo, a temperaturas inferiores la microestructura es equiáxica y está formada por granos de pequeño tamaño (entre 5-10 micras). Recordar que las temperaturas que se presentan son temperaturas de programación del equipo, no temperaturas reales del material. Teniendo en cuenta la temperatura de transición alfa teórica del material, la temperatura real de la muestra deberá ser de unos 1330-1360 °C.

En cuanto al efecto del tiempo de mantenimiento, no se ha observado un incremento del tamaño de grano importante al aumentar de 2 a 6 min. A modo de ejemplo se muestran las micrografías obtenidas a 1150 °C y 1200 °C en la *Figura 77* y *Figura 78*. Tampoco se ha observado un cambio apreciable en el tipo de microestructura:

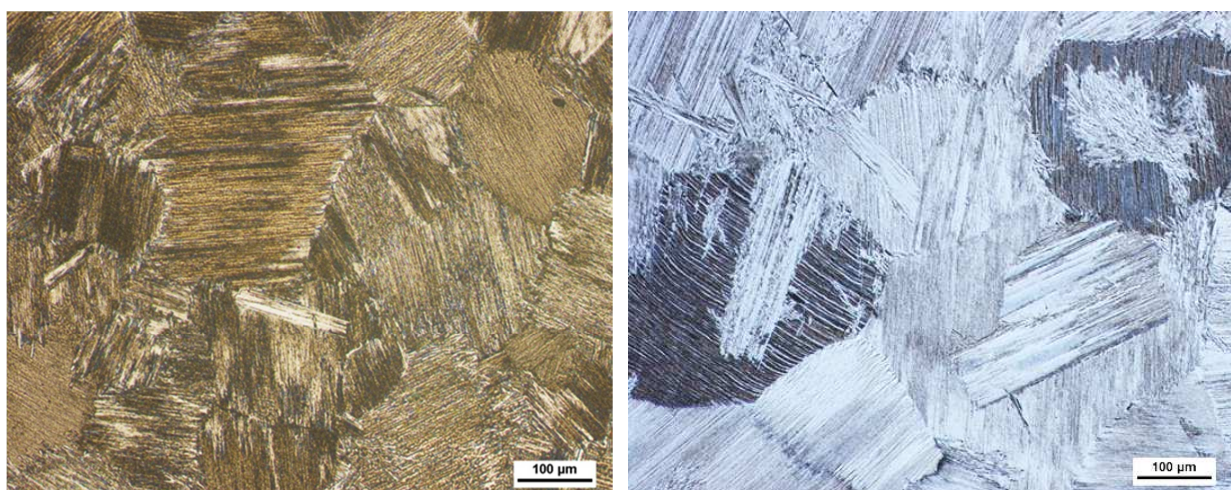




A

B

**Figura 77.** Imágenes microscopio óptico SPS aleado menor 45 micras, A) 1150 °C y 2 min, B) 1150 °C y 6 min

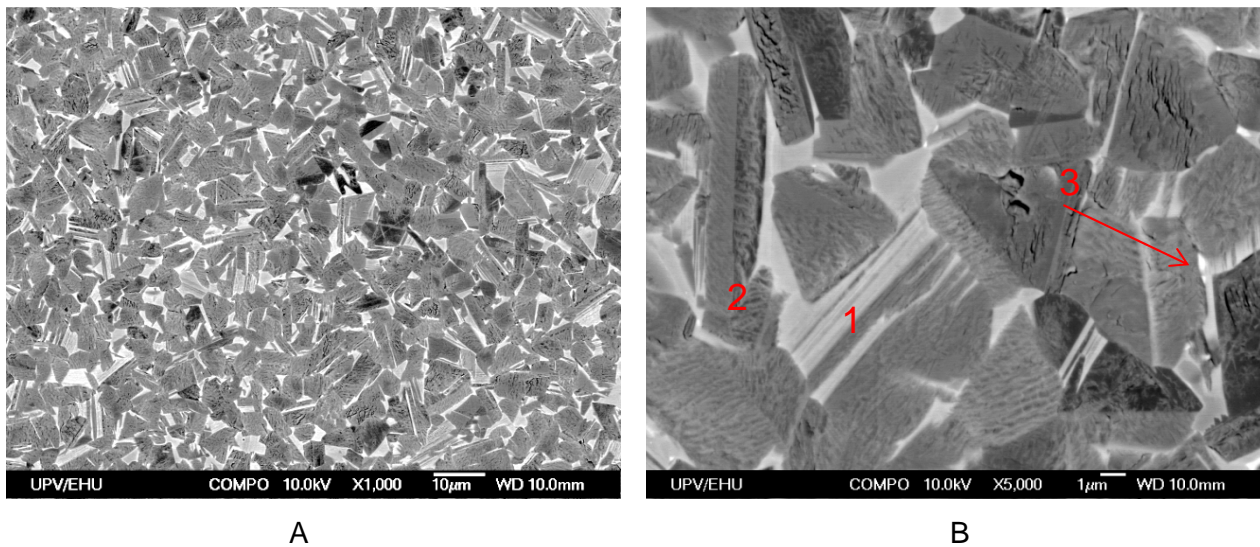


A

B

**Figura 78.** Imágenes microscopio óptico SPS aleado menor 45 micras, A) 1200 °C y 2 min, B) 1200 °C y 6 min

Para observar con mayor detalle la microestructura, la *Figura 79* muestra imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido. En la muestra sinterizada a 1150°C se pueden observar con claridad los granos equiaxiales y algunos laminares.

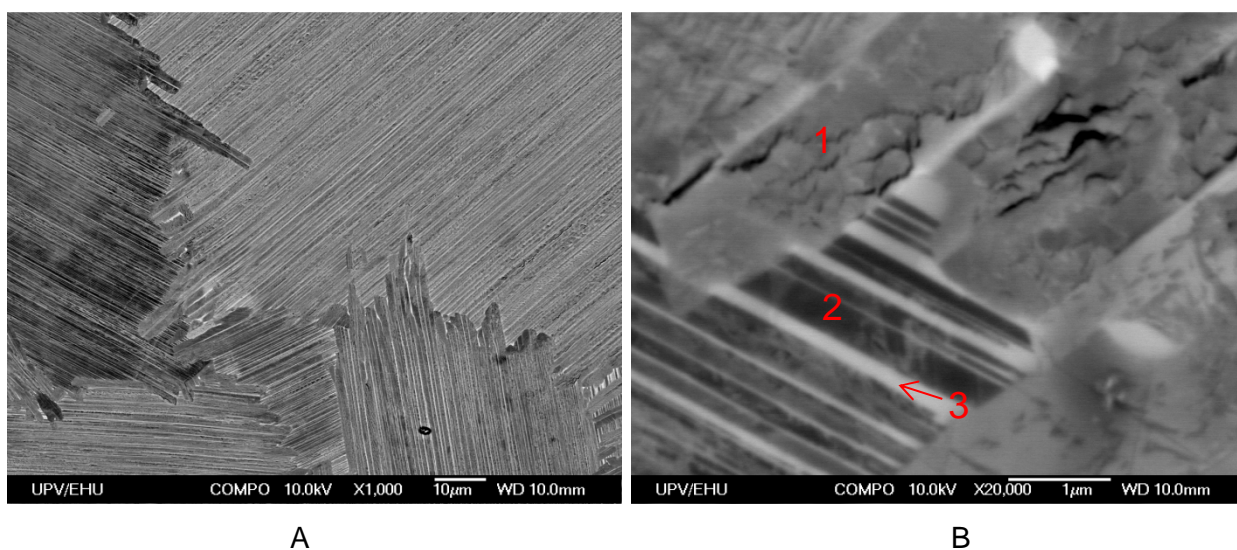


**Figura 79.** Imágenes HR-SEM, SPS aleado menor 45 micras a 1150 °C y 2 min A (X1000) y B (X5000)

El análisis semi-cuantitativo EDS muestra que la composición de los granos más oscuros está cercana al 50 % atómico entre Ti y Al, mientras que los granos más claros son ricos en titanio. Teniendo en cuenta la difracción de rayos X, esto indicaría que la fase más oscura sería la fase  $\gamma$ -TiAl y la más clara la  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Se puede observar la presencia de unas láminas más claras, cuya composición muestra un porcentaje de cromo superior al teórico (zona 3 en la Figura 79). Los granos de  $\alpha_2$  son más alargados y de menor tamaño que los de  $\gamma$ .

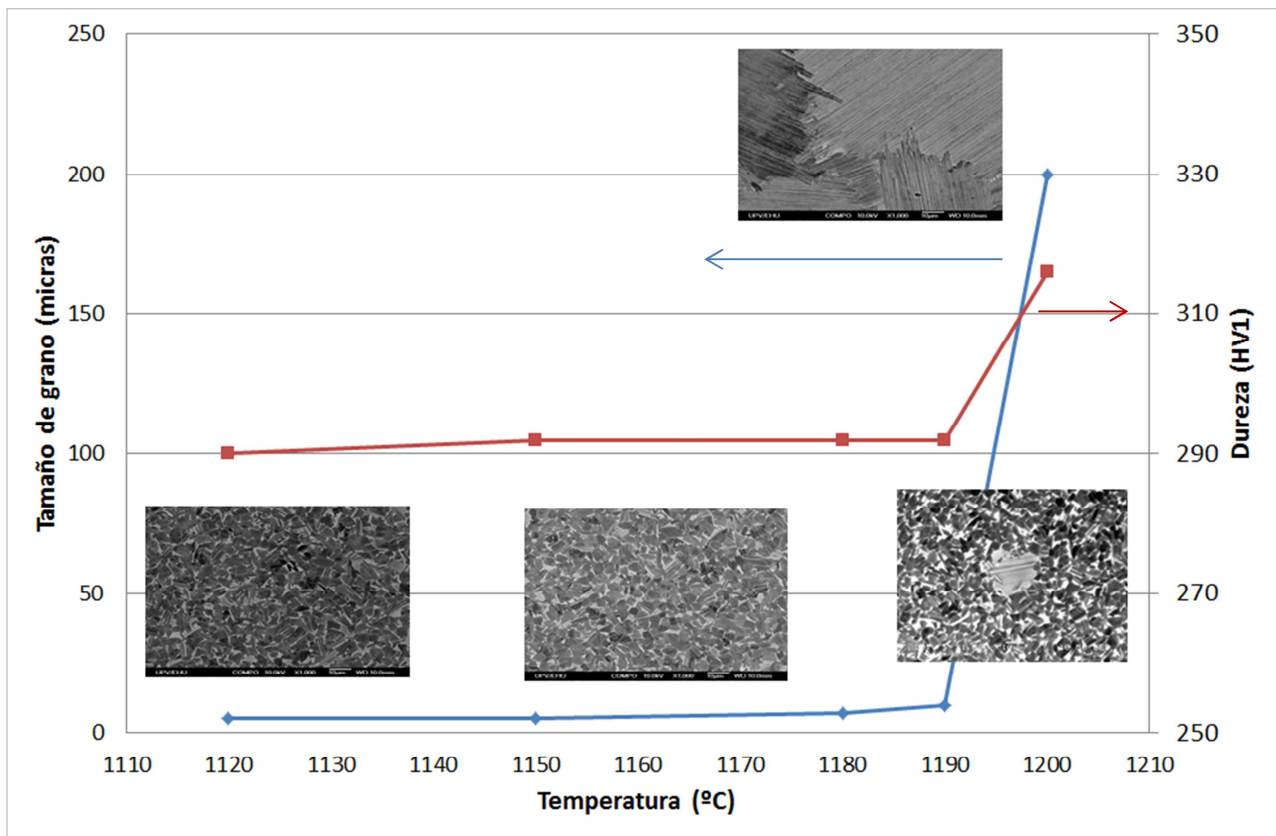
En cuanto a las microestructuras laminares obtenidas a partir de 1200 °C, en la Figura 80 se muestran imágenes de microscopía electrónica. Se puede observar que el espesor de las láminas es muy fino, sobre todo las láminas claras. El análisis composicional por EDS mostró que las láminas oscuras (zonas 1 y 3) presentan un contenido de Ti y Al similar, mientras que las láminas claras son ricas en titanio y cromo. De este modo, las láminas oscuras se corresponderían con la fase  $\gamma$ -TiAl y las claras con la  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.





**Figura 80.** Imágenes HR-SEM, SPS aleado menor 45 micras a 1200 °C, A (X1000) y B (X20000)

La evolución del tamaño de grano, la microestructura y la dureza en función de la temperatura se muestra en la *Figura 81*. Se puede observar un crecimiento exponencial del tamaño de grano a partir de los 1190 °C. Esta temperatura coincide con la formación de la estructura totalmente laminar.



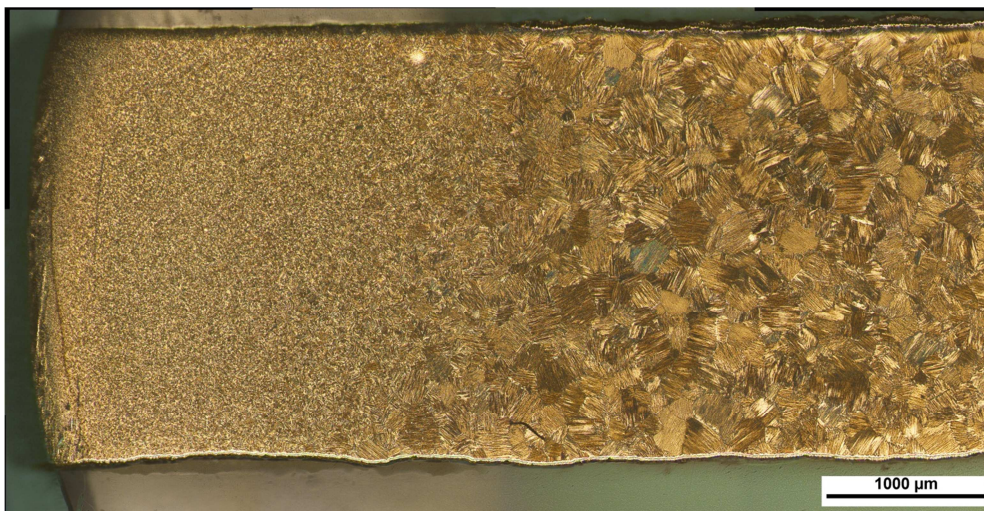
**Figura 81.** Evolución del tamaño de grano, dureza y microestructura en función de la temperatura, SPS prealeado

En cuanto a la evolución de la microestructura en función de la temperatura, se puede indicar que hasta los 1180 °C se observa microestructura equiaxial, a partir de esta temperatura hay una zona de transición con algunos granos laminares hasta que a 1200 °C ya se observa microestructura totalmente laminar. Es importante indicar que el cambio de microestructura y tamaño de grano se produce de forma muy brusca y en un rango de temperatura muy pequeño en el que se presenta la microestructura duplex. El aumento de la dureza (ver *Figura 81*) indica la presencia de mayor contenido en fase  $\alpha_2$  (fase de mayor dureza que la  $\gamma$ ), como se pudo observar en el análisis de fases por difracción de rayos X.

La temperatura a la que se forma la estructura laminar es sensiblemente inferior a la temperatura teórica de transición  $\alpha$  (1364 °C) y que se ha observado experimentalmente en procesos de PM con polvos atomizados [157, 158, 159, 160]. Pero hay que indicar que la **temperatura que se indica en el proceso de SPS no es la real del material, sino la del molde de grafito**, como ya se ha indicado en el apartado de técnicas experimentales (2.2.3.3) Hay que recordar que la temperatura se mide mediante un pirómetro en el punzón de grafito, a 5 mm de la muestra.

Diferentes autores han estudiado los gradientes de temperatura en los equipos de SPS [161, 162], realizando en algunos de ellos distribuciones de temperatura y tensiones en direcciones radial y axial [163, 164]. En todos estos estudios se ha determinado tanto teórica como experimentalmente que existe un gradiente importante entre el centro de la probeta y el exterior, tanto para polvos conductores como no conductores. Para aleaciones de níquel se han observado gradientes de más de 150 °C a 1300°C [162]. Este efecto se debe a la suma de varios factores: flujo de corriente preferente, pérdidas de calor, contactos eléctricos entre las diferentes piezas del molde, características eléctricas y térmicas de las muestras (variables en función del grado de densificación), etc.

En cuanto al gradiente de temperatura radial, en la *Figura 82* se muestra el extremo de una muestra obtenida por SPS con polvo aleado menor de 45 micras a 1200 °C (estructura laminar). Se puede observar que aunque la microestructura en el interior de la probeta es bastante homogénea (ver *Figura 83*), existe una capa exterior de algo más de 1 mm de espesor en la que la microestructura no es laminar, es decir, en esa zona la temperatura durante el ciclo no ha alcanzado la temperatura de transición  $\alpha$ . Esto indica la existencia de un gradiente de temperatura radial aunque limitado al exterior de la probeta.



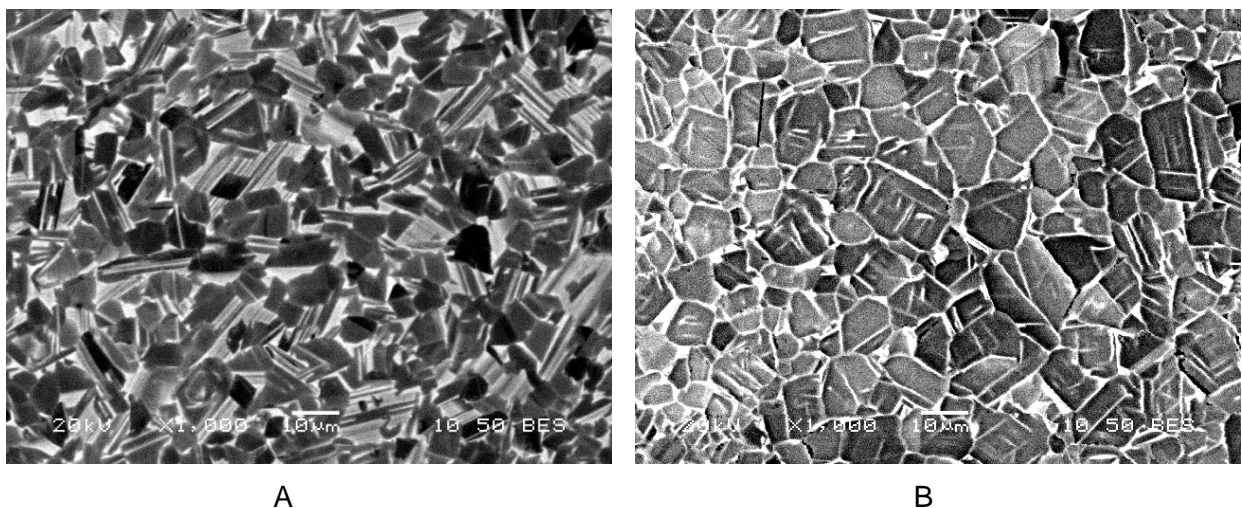
**Figura 82.** Borde de una muestra de SPS con polvo aleado menor de 45 micras a 1200 °C





**Figura 83.** Zona interior de una muestra de SPS con polvo aleado menor de 45 micras a 1200 °C

Hasta el momento se ha mostrado la microestructura obtenida con el polvo de menos de 45 micras. Con el polvo menor de 150 micras se obtuvieron las mismas microestructuras, aunque el cambio de tipo de microestructura se observó a temperaturas ligeramente más altas. En la *Figura 84* se muestran imágenes SEM de probetas sinterizadas a 1180 °C con ambos polvos. Se puede observar que con el polvo fino la microestructura es dúplex, mientras que con el polvo grueso todavía no se observan granos laminares y la microestructura sigue siendo equiáxica.



**Figura 84.** Imágenes SEM X1000, temperatura de sinterización 1180 °C, 2 min: A) Polvo aleado < 45 micras, B) Polvo aleado < 150 micras

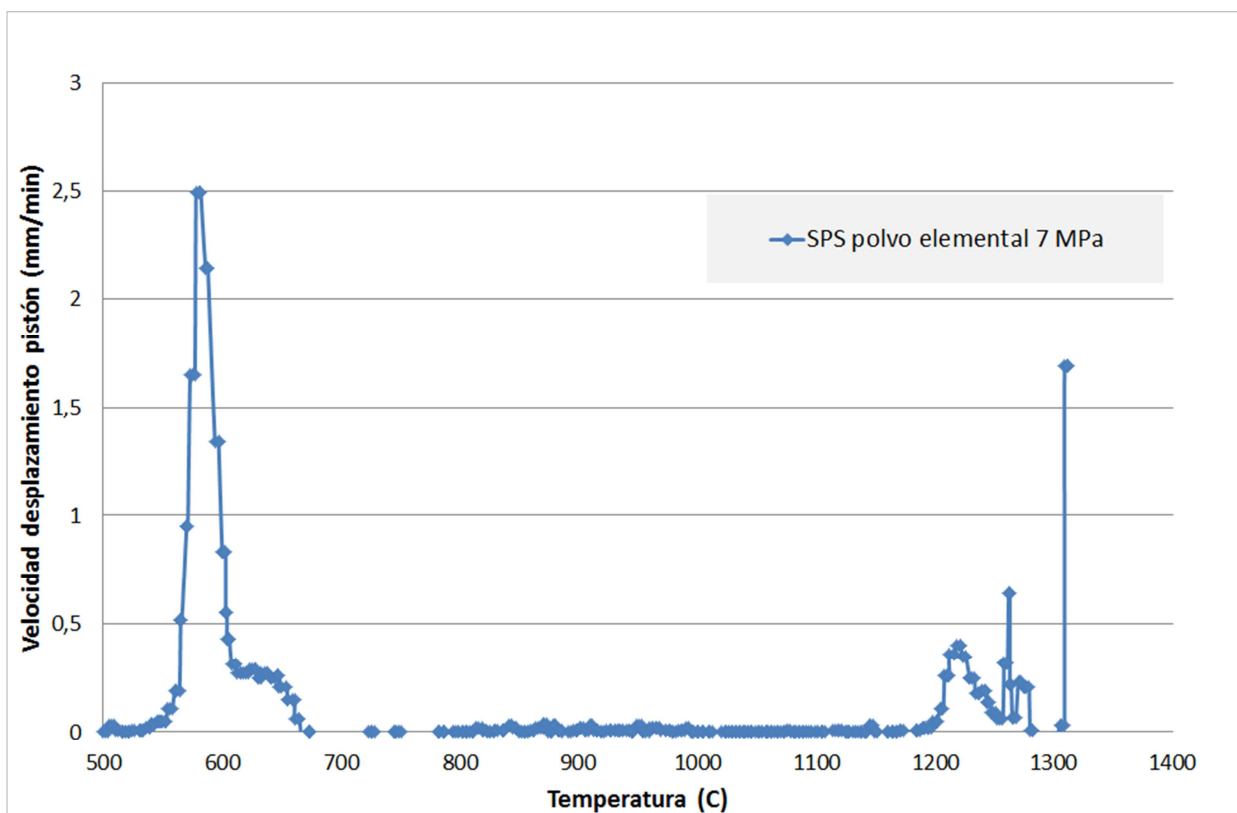
Para intentar explicar esta pequeña diferencia en la microestructura, hay que recordar que el proceso de densificación de ambos polvos es diferente. El polvo < 45 micras densifica a menor temperatura, probablemente debido a las distintas características microestructurales del polvo (ambos polvos presentaban diferentes fases cristalográficas y distribución de tamaños). La mayor densidad del material a alta temperatura (y durante más tiempo) afecta tanto a la difusión como a las conductividades térmicas y eléctricas del material. Una mayor conductividad eléctrica, provocaría que la corriente eléctrica tienda a pasar en mayor medida por el material (en lugar de pasar por el molde) lo que también podría provocar que la temperatura fuese mayor de forma localizada. Tampoco hay que olvidar que como los ciclos de SPS son muy cortos (2-6 min), una mayor conductividad térmica implica que el material partiendo de polvo fino alcanza antes la temperatura máxima y la difusión sería mayor. De todos modos, el efecto del tamaño del polvo frente a la microestructura en SPS es un fenómeno complejo, y en el que habría que diferenciar los efectos provocados únicamente por las características del polvo (granulometría, óxidos superficiales, impurezas, etc) y los efectos provocados por la interacción del polvo con la corriente eléctrica. Sería necesario un estudio más detallado y analizando la temperatura dentro del molde para explicar con mayor rigor este fenómeno.

### 3.1.3.2 SPS con polvo elemental (SPS-EL)

#### 3.1.3.2.1 Proceso de densificación

En algún trabajo de investigación se ha explicado que la sinterización de polvos elementales de TiAl es más rápida y sencilla que para polvos pre-aleados [101, 111]. Sin embargo, no existe una explicación clara del proceso de densificación ni del efecto de los parámetros del proceso.

Para estudiar el **efecto de la temperatura** sobre la densificación del material, se realizó un ensayo a carga mínima (7 MPa) para la mezcla de polvos elementales. En la *Figura 85* se representa el desplazamiento del pistón durante el proceso de SPS frente a la temperatura alcanzada en cada momento. El desplazamiento del pistón es un indicativo indirecto de la densificación, ya que un desplazamiento positivo del pistón implica un aumento de la compactación de la muestra.



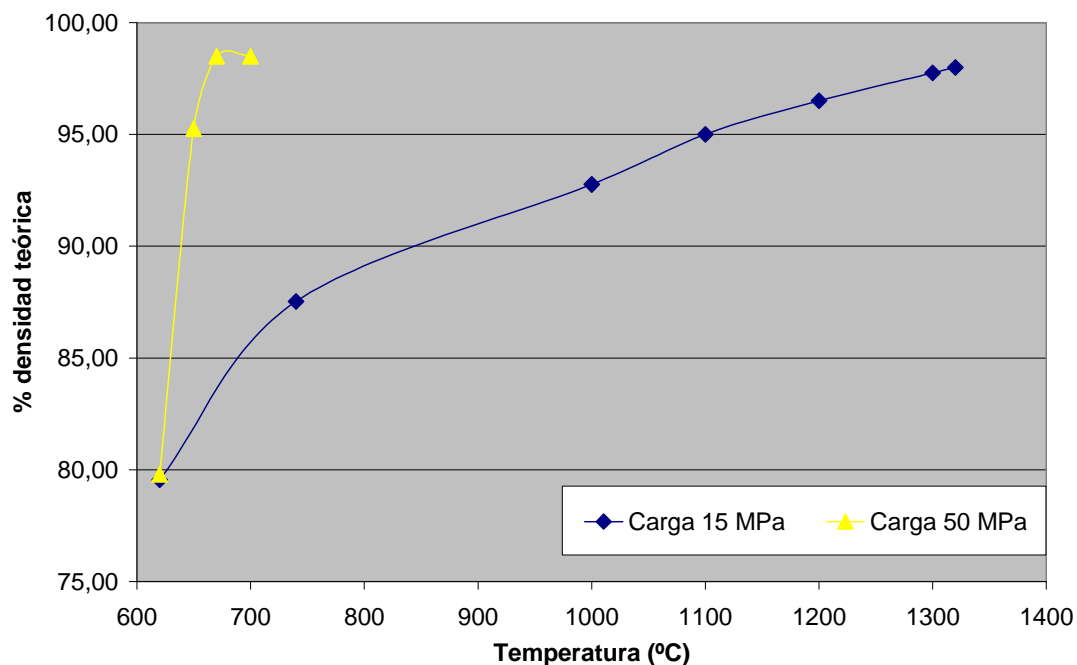
**Figura 85.** Velocidad de desplazamiento del pistón frente a la temperatura (proceso de densificación), SPS polvo elemental.



Se puede observar un movimiento muy brusco del pistón a partir de los 570 °C. A esta temperatura, el aluminio comienza a estar en estado plástico. En esta etapa del proceso se consigue una densificación muy alta, debido a la gran presencia de fase líquida que se produce por la fusión del aluminio. La segunda etapa de densificación ocurre a partir de los 1200 °C. A partir de 1300 °C aumenta en gran medida la fluencia del material y se pueden producir daños en los pistones del equipo SPS.

Para estudiar el **efecto de la carga**, La *Figura 86* presenta la densidad final obtenida en función de la temperatura del ciclo para dos presiones diferentes, 15 y 50 MPa.

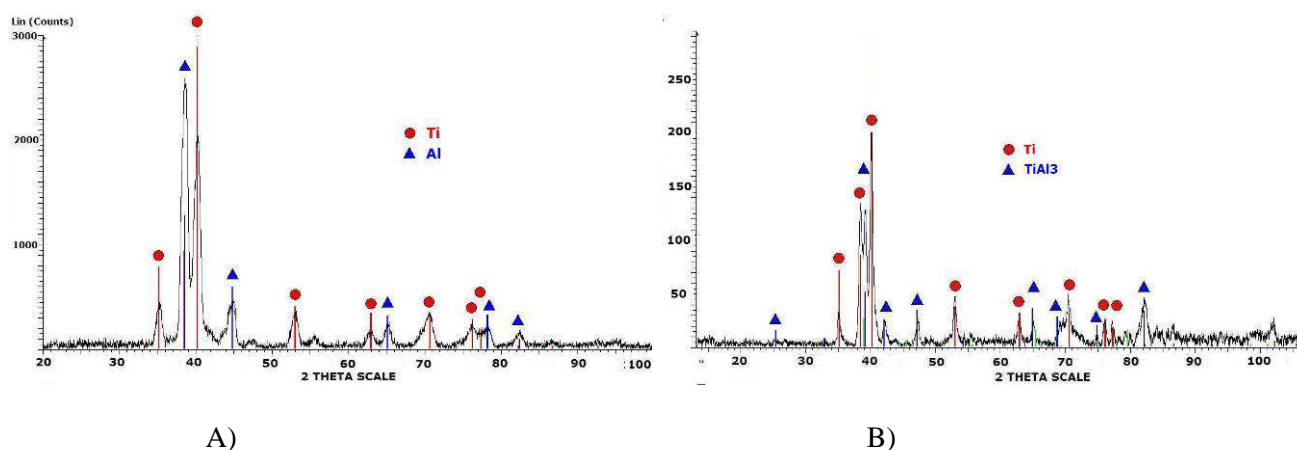
- ❖ Se puede observar que la densidad máxima para una carga de 50 MPa se obtiene a temperatura baja (630-650 °C). Es importante indicar que para dicha carga, a partir de 700 °C el aluminio líquido puede salir del molde, por efecto de la carga aplicada. Esto implica que para dicha carga no se podrán realizar tratamientos térmicos a mayor temperatura.
- ❖ A cargas más bajas si es posible realizar ciclos térmicos a mayor temperatura. A 15 MPa la máxima densificación se obtiene alrededor de los 1300°C



**Figura 86.** Densificación SPS de polvo elemental

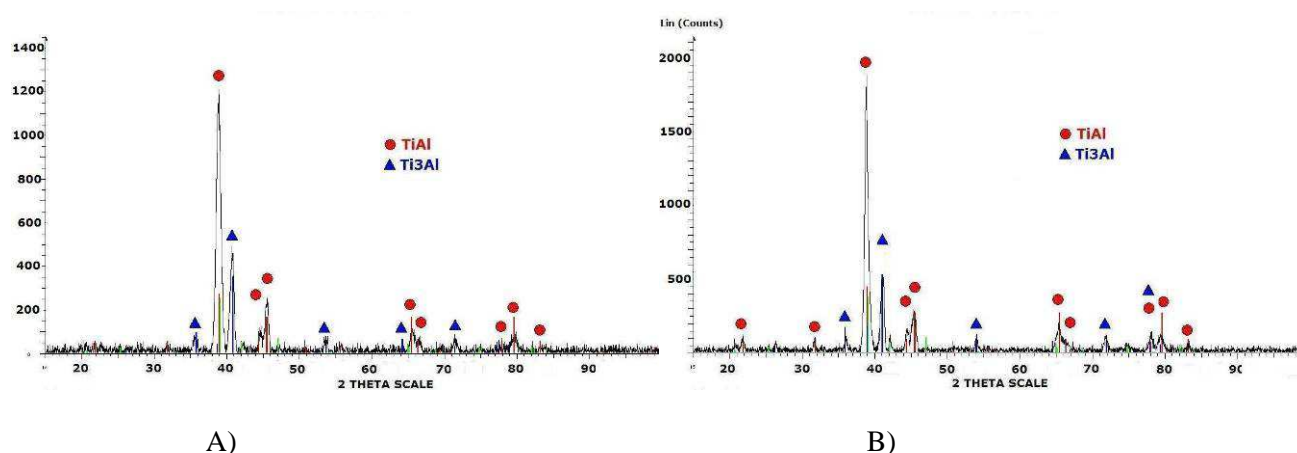
## 3.1.3.2.2 Fases cristalográficas

La difracción de rayos X muestra que a temperatura inferior a 660 °C, únicamente se pueden observar titanio y aluminio. Este resultado se explica teniendo en cuenta que a esa temperatura el aluminio no ha fundido y no ha reaccionado con la superficie de las partículas de titanio. Sin embargo, a 700°C ya se puede observar la presencia del intermetálico  $\text{TiAl}_3$ .



**Figura 87.** Difracción de rayos X, SPS elemental: A) 650 °C, 1 min B) 700 °C 1 min

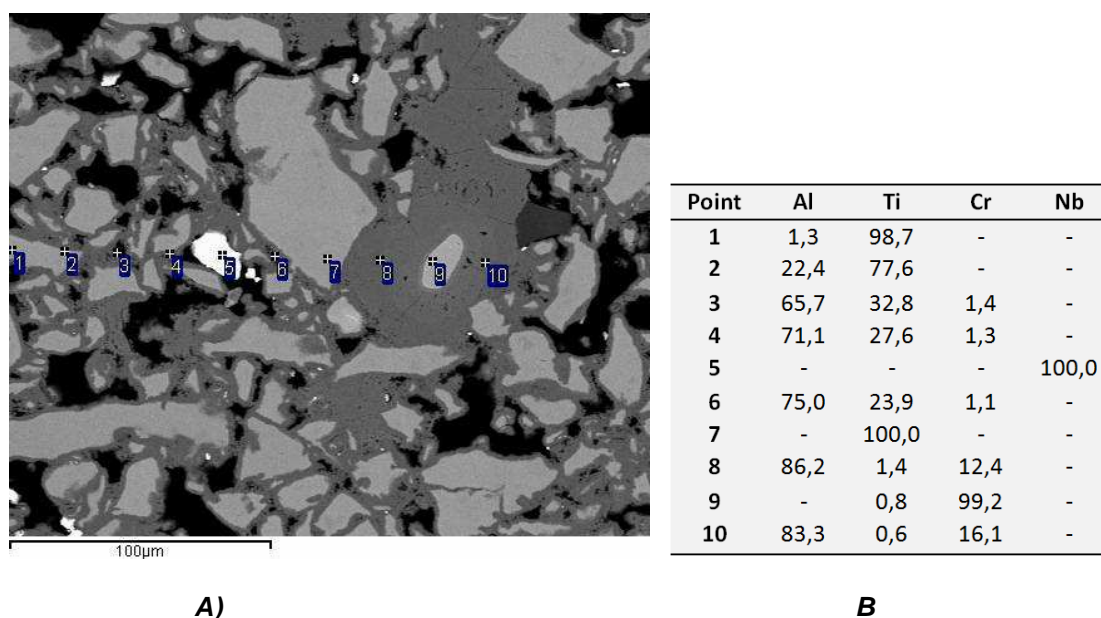
A temperaturas superiores a 1100 °C, únicamente aparecen las fases  $\gamma\text{-TiAl}$  y  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ . El análisis Rietveld de los resultados muestra que al aumentar la temperatura, la cantidad de  $\text{Ti}_3\text{Al}$  se redujo desde el 20,1 % al 15,1 %.



**Figura 88.** Difracción de rayos X, SPS elemental: A) 1100 °C, 1 min B) 1300 °C 1 min

## 3.1.3.2.3 Microestructura

En las siguientes figuras se muestra la evolución de la microestructura en función de la temperatura del ciclo. Se realizaron ensayos a 700, 900, 1100 y 1300 °C con un mantenimiento de 1 minuto. Además, en cada figura se han realizado análisis de EDX en una misma línea, con una distancia de 20 micras entre puntos de análisis consecutivos. Los datos del análisis se presentan en la tabla al lado de cada figura. Una explicación ampliada de la evolución de la microestructura con la temperatura se puede encontrar en la publicación realizada en la revista *Intermetallics* [165].



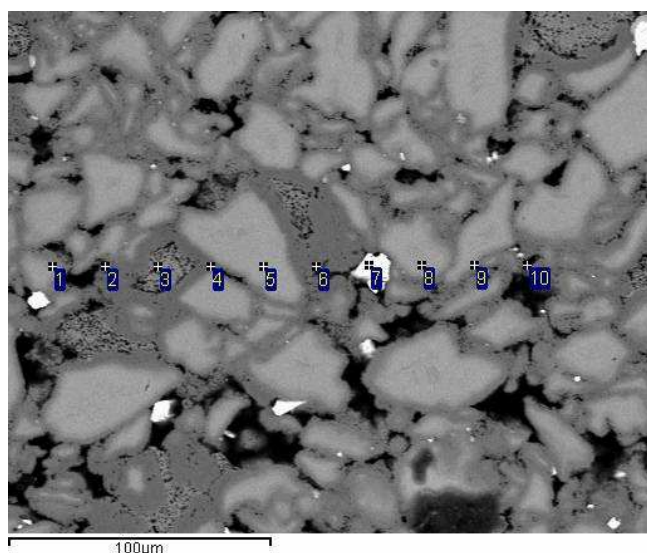
**Figura 89.** SPS elemental a 700 °C y 1 min A) Imágen SEM, B) Espectros EDX

A 700 °C (Figura 89), analizando la composición mediante EDX, la microestructura presenta las siguientes partes:

- ❖ La composición de las partículas de color gris claro (puntos 1 y 7) es prácticamente titanio puro, sin reaccionar ni difundir en absoluto con otros elementos.
- ❖ La parte exterior de dichas partículas (punto 2) tiene una composición muy similar al intermetálico  $Ti_3Al$  (3:1 en atómico). Este resultado está contrastado por la presencia de esta fase en la difracción de rayos X a esta temperatura.

- ❖ Rodeando las partículas grises se puede observar una capa de color gris oscuro (puntos 3, 4 y 6), la composición de dicha capa es muy rica en aluminio, con una composición similar al intermetálico  $TiAl_3$ . Parece que la reacción exotérmica entre las partículas de Ti y Al es muy limitada. Existen zonas de color gris oscuro que no rodean las partículas de titanio (punto 8), la composición de estas zonas es aluminio con alto contenido en cromo.
- ❖ Debido al similar número atómico entre Cr y Ti, las partículas de cromo (punto 9) presentan un color muy similar al titanio. A esta temperatura existe una importante difusión entre aluminio y cromo.
- ❖ Las partículas blancas tienen una composición cercana al niobio puro (punto 5), que no ha difundido con otros elementos.
- ❖ Las regiones negras se corresponden con porosidad remanente.

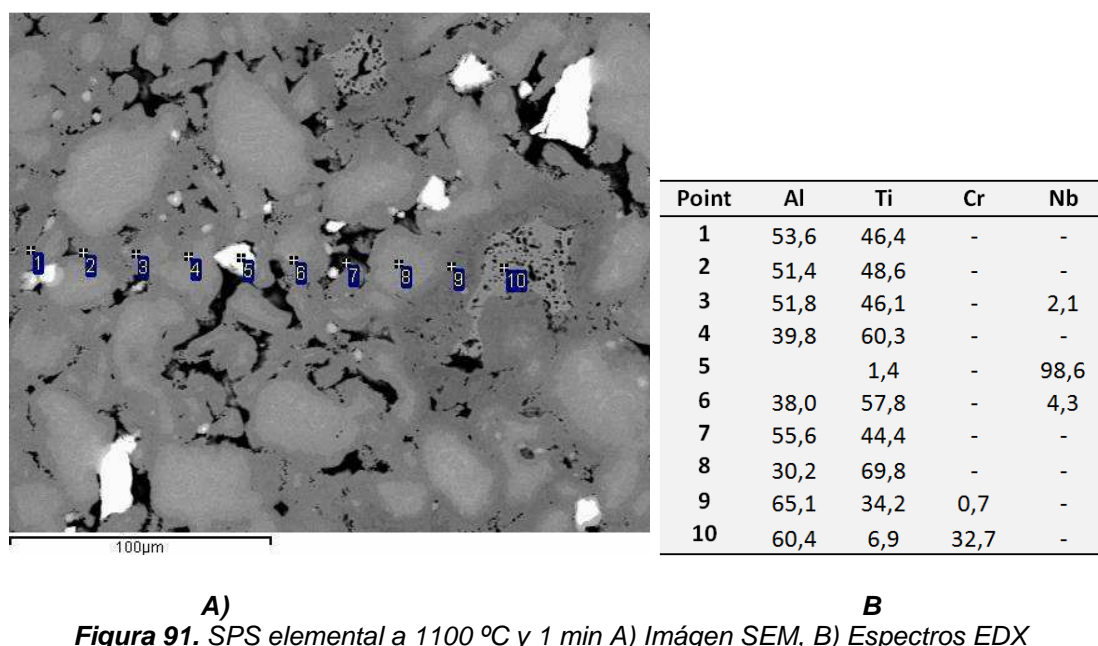
A modo de resumen, se puede indicar que a 700 °C, la reacción entre titanio y aluminio es muy limitada, únicamente se pueden observar la presencia de  $Ti_3Al$ . No se observa una propagación apreciable de la reacción entre Ti y Al, como ocurre en procesos de SHS. El cromo ha difundido ligeramente en el aluminio, pero las partículas de niobio no presentan una difusión reseñable.



Point	Al	Ti	Cr	Nb
1	27,9	72,1	-	-
2	73,1	25,9	1,0	-
3	65,3	2,0	32,7	-
4	71,9	27,1	1,0	-
5	2,5	97,6	-	-
6	74,9	18,8	6,3	-
7	-	-	-	100,0
8	3,4	95,8	0,8	-
9	53,5	46,5	-	-
10	71,9	27,3	0,8	-

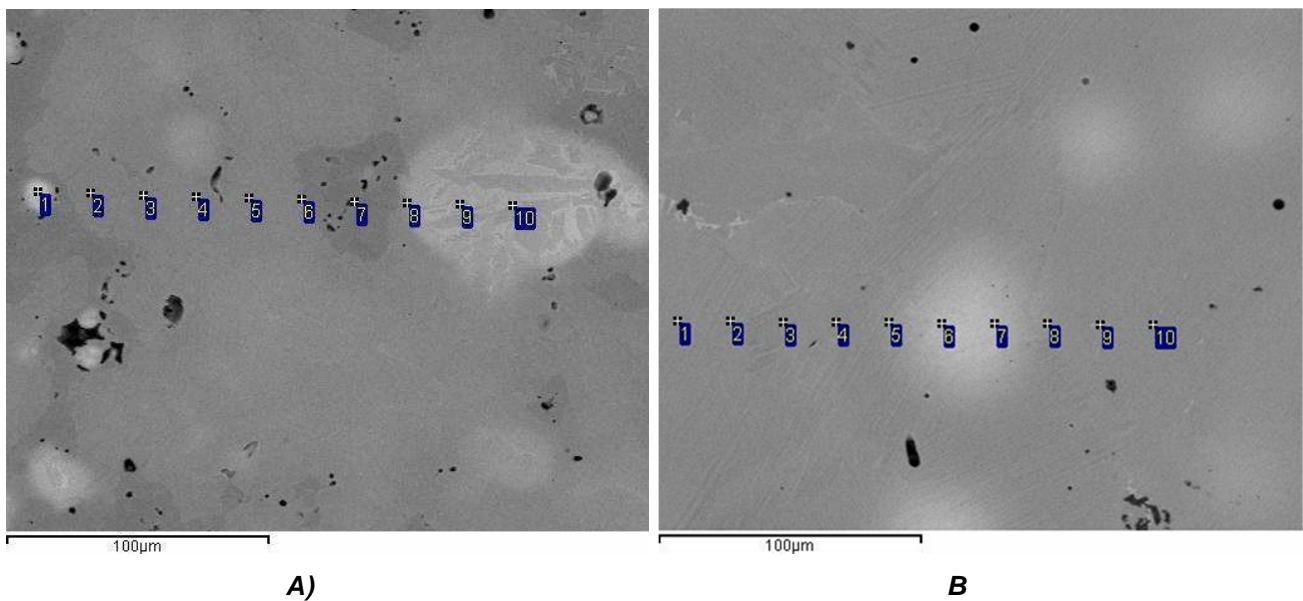
**A)** **B)**  
**Figura 90.** SPS elemental a 900 °C y 1 min A) Imágen SEM, B) Espectros EDX

A 900°C (Figura 90) la microestructura es similar a la que se obtuvo a 700 °C, pero la difusión de los elementos es mayor. La composición del centro de las partículas gris claro (puntos 5 y 8) sigue siendo titanio puro y el exterior de las mismas presenta una composición similar al  $Ti_3Al$  (punto 1). La capa gris oscuro que rodea las partículas sigue siendo  $TiAl_3$ . No se han encontrado partículas de cromo puro, sin embargo, si hay zonas ricas en este elemento combinado con aluminio (punto 3). Las partículas de niobio continúan sin difundir en absoluto.



**A)** **B)**  
**Figura 91.** SPS elemental a 1100 °C y 1 min A) Imágen SEM, B) Espectros EDX

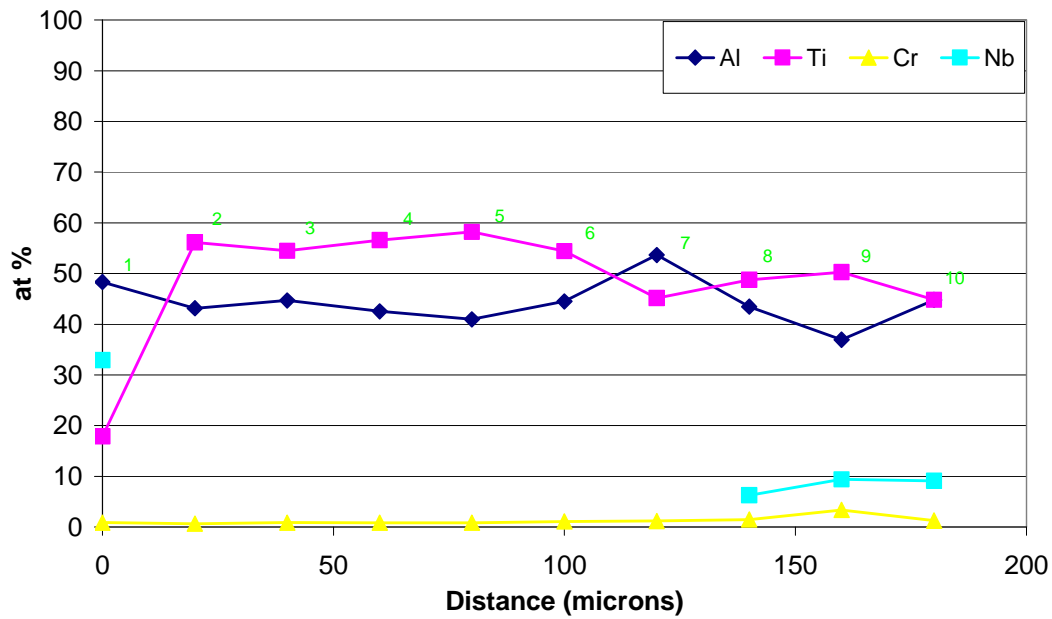
A 1100°C (Figura 91) la composición del centro de las partículas es rica en titanio y teniendo en cuenta la difracción de rayos X se correspondería con el intermetálico  $Ti_3Al$  (punto 8), es decir, ya no existe titanio libre en el material. La composición del exterior de las partículas (puntos 1, 2 y 3) es similar en Ti y Al y se correspondería con el intermetálico  $TiAl$  observado en la difracción como mayoritario. La zona más oscura que las rodea sigue siendo rica en aluminio por lo que podría corresponderse con  $TiAl_3$ . Hay que destacar que a esta temperatura ya no se observan ni Ti, Al y Cr libres, aunque todavía se presentan zonas ricas en cromo (zona 10). Únicamente el niobio permanece sin reaccionar ni difundir con los demás elementos.



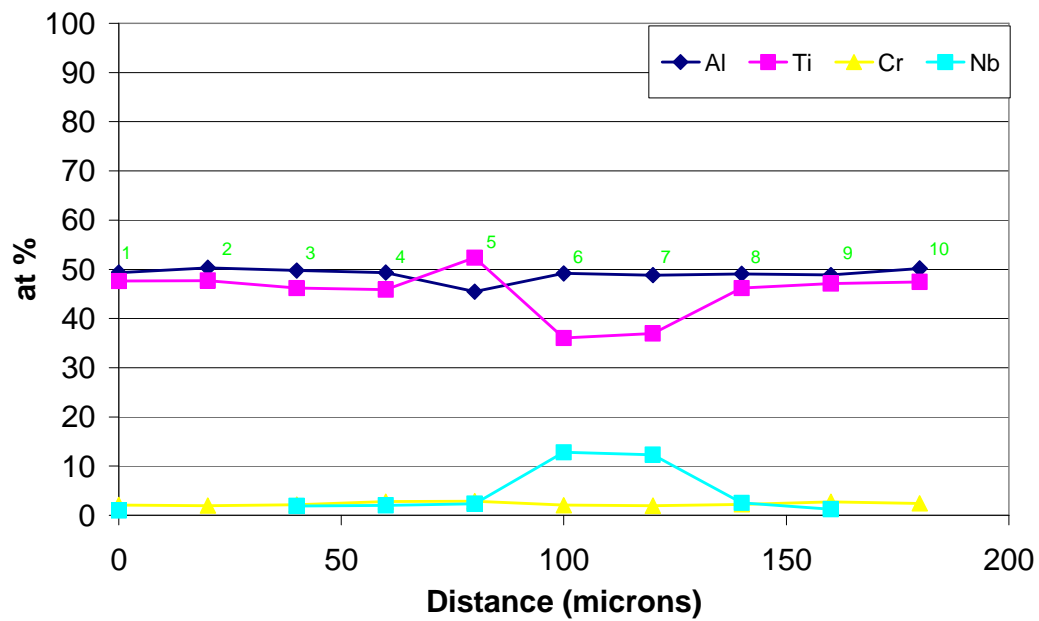
**Figura 92** SPS elemental a 1300 °C, SEM A) Mantenimiento 1 min , B) Mantenimiento 8 min

A 1300 °C (*Figura 92*) la difusión de todos los componentes es mucho mayor. No se observan partículas sueltas, debido al mayor grado de densificación. Con un tiempo de mantenimiento de 1 min , las partículas de niobio están parcialmente difundidas en la matriz (*Figura 92 A*). Si se aumenta el tiempo de mantenimiento a 8 min (*Figura 92 B*), se observa que la difusión de todos los componentes es claramente superior.

Con el objetivo de observar con mayor claridad el efecto del tiempo de mantenimiento sobre la homogeneización de la composición, en la siguientes figuras (*Figura 93* y *Figura 94*) se comparan muestras obtenidas a 1300 °C a 1 y 8 minutos respectivamente. En el eje Y se representa la composición (%at) de los cuatro elementos en cada uno de los puntos de medida (ver puntos en *Figura 92 A* y *B*). Hay que recordar que los puntos de medida estaban todos en la misma línea y separados por 20 micras, de esta forma, se puede observar la homogeneidad de la composición en dicha línea.



**Figura 93.** SPS elemental, variación composicional a 1300 °C y 1 min



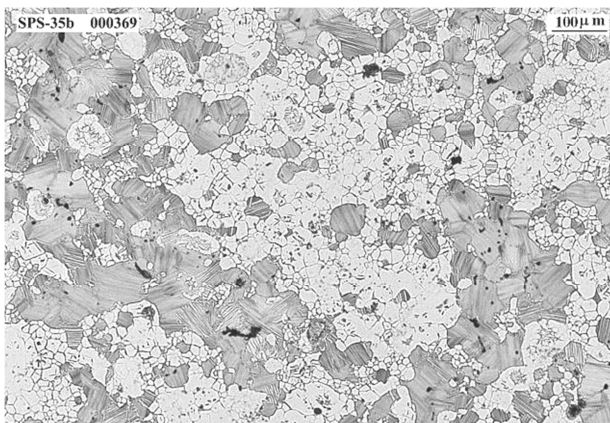
**Figura 94.** SPS elemental, variación composicional a 1300 °C y 8 min

Teóricamente, la composición del material es de 48 % de Ti y Al y 2 % de Cr y Nb (%at). En la muestra con mantenimiento de 1 minuto, se puede observar que existen zonas ricas en titanio y otras ricas en aluminio. La diferencia en composición entre Ti y Al supera en algunos casos el 10

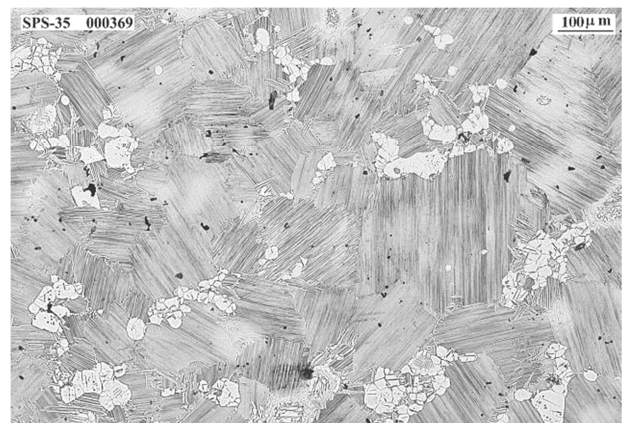


%. El cromo se encuentra totalmente distribuido, sin embargo el niobio presenta zonas muy ricas (más de 30 %) y otras en las que no existe. Para 8 minutos de mantenimiento, la diferencia de composición entre titanio y aluminio es más pequeña y el cromo está perfectamente distribuido. El niobio está significativamente difundido aunque se observa alguna zona en la que el contenido puede estar cerca del 10 %. De este modo, se cree que 8 minutos es tiempo suficiente para lograr la difusión completa de Ti, Al y Cr pero no suficiente para el Nb.

Para estudiar el tamaño de grano a 1300 °C, se presentan dos imágenes obtenidas mediante microscopía óptica. Al incrementar el tiempo de mantenimiento de 1 a 8 minutos, se produce un crecimiento de tamaño grano considerable, partiendo de 50-70 micras hasta las 150-200 micras.



A)



B)

**Figura 95.** Imágenes microscopio óptico, SPS elemental A) 1300 °C 1 min, B) 1300°C y 8 min

### 3.1.3.3 Escalado del proceso de SPS

Hasta el momento, una de las mayores limitaciones del proceso SPS ha sido el tamaño de las muestras que se podían obtener. Sin embargo, con la aparición de la última generación de equipos, es posible fabricar piezas de más de 200 mm de diámetro.

Una de los mayores problemas que presenta el escalado del proceso de SPS suele ser la homogeneidad de la microestructura obtenida [166]. Esto se debe a que las pérdidas de calor provocan un gradiente térmico importante dentro de las piezas. Para mejorar este aspecto, se



han desarrollado sistemas híbridos que permiten calentar la muestra mediante efecto Joule por el paso de corriente y además, se aplica calentamiento por inducción al molde para evitar las pérdidas de calor.

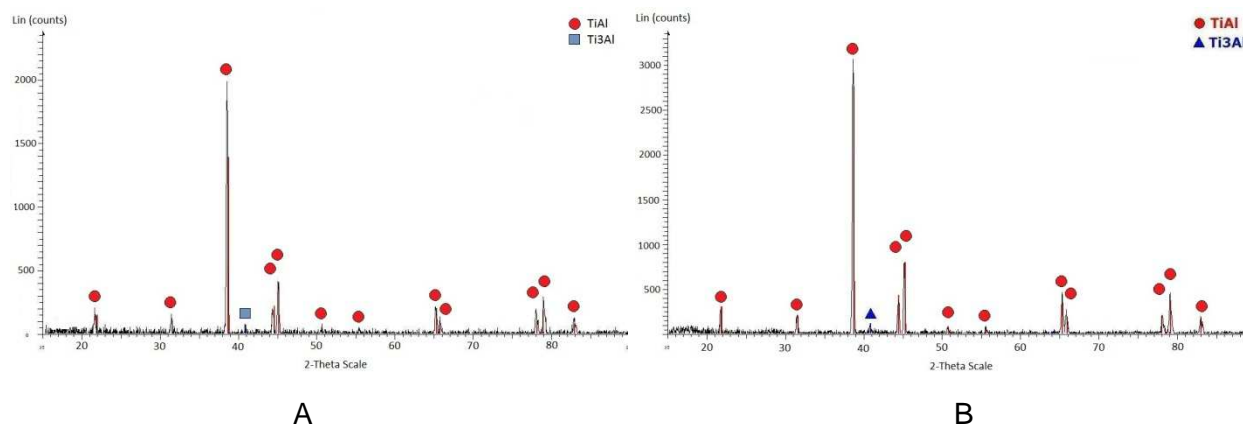
En este trabajo se ha estudiado el escalado de la sinterización de TiAl mediante SPS, ya que esto permitiría la futura obtención de materiales adecuados para aplicaciones reales.

Con el objetivo de analizar la homogeneidad del material, se han sinterizado muestras de polvo prealeado con las siguientes condiciones:

- Temperatura máxima del ciclo: 1180 °C.
- Tiempo de mantenimiento: 15 min
- Carga máxima 50 MPa.
- Velocidad de calentamiento 100 °C/min

#### 3.1.3.3.1 Análisis de fases

Se realizó un análisis de fases por difracción de rayos X en el centro de la probeta y en una posición cercana al borde (separada 5 mm del borde).

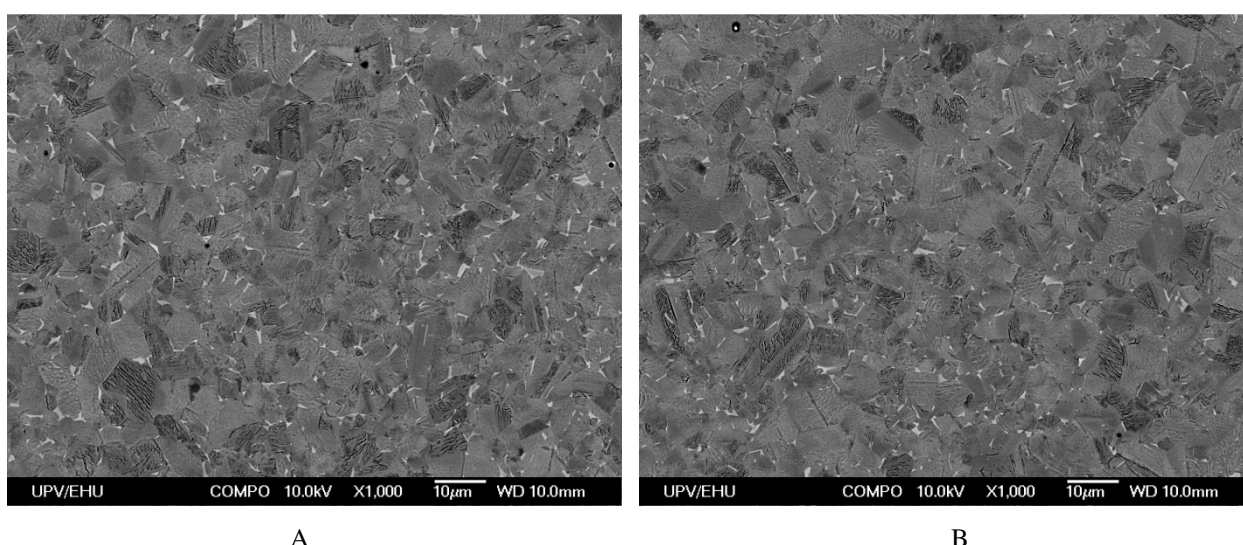


**Figura 96.** Difracción de rayos X, SPS aleado 110X110 mm: A) Centro, B) Borde

En la *Figura 96* se puede observar que en ambos casos la fase mayoritaria es la  $\gamma$ -TiAl. También, en ambos casos se puede observar la fase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al como secundaria (alrededor del 3 % según Rietveld). No existe diferencia significativa entre ambos espectros.

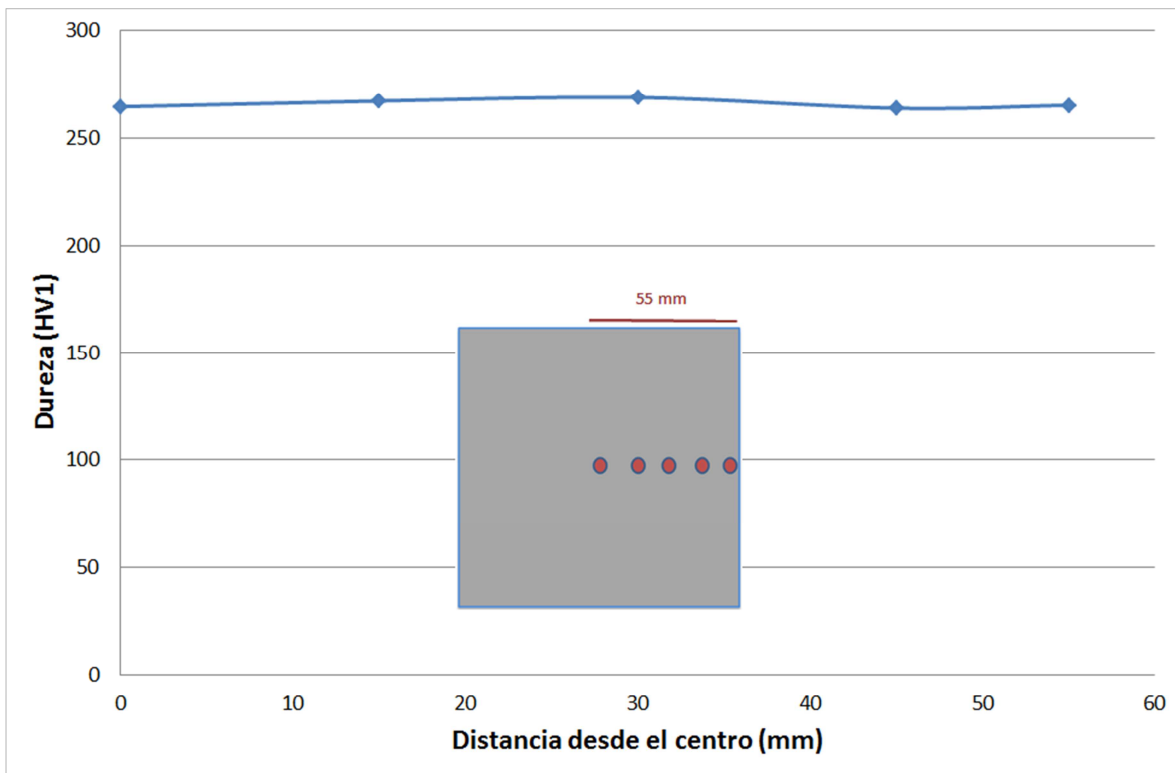
### 3.1.3.3.2 Análisis de microestructura y propiedades

Se ha analizado la microestructura a lo largo de la probeta y se ha observado que la microestructura es homogénea a lo largo de la misma. La *Figura 97* muestra imágenes tomadas con microscopio electrónico de una zona central de la probeta y en una exterior. En ambos casos la microestructura es muy similar. Se trata de una microestructura equiáxica con granos de  $\gamma$ -TiAl y  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, esta microestructura es similar a la obtenida con probetas de pequeño tamaño (más información en el apartado 3.1.3.1.3).



**Figura 97.** Imágenes HR-SEM: A) Zona central de la probeta SPS 110X110 mm, B) Zona exterior de la probeta SPS 110X110 mm.

Otra forma de comprobar la homogeneidad del material ha sido el estudio de la dureza del material a lo largo de la probeta. En la *Figura 98* se muestra la dureza en función de la posición en la muestra, desde el centro hasta el exterior. No se ha observado una variación de dureza significativa a lo largo de la muestra, lo que es otro indicio de homogeneidad.



**Figura 98.** Dureza en función de la posición en la muestra, escalado SPS

#### 3.1.3.3.3 Consideraciones tecnológicas sobre el escalado del proceso SPS

Se ha demostrado que es posible obtener una muestra homogénea de un tamaño superior al convencional mediante la tecnología SPS.

Se ha estudiado tanto la distribución de las fases, como la microestructura y la dureza del material, y no se han observado diferencias significativas a lo largo de la muestra de 110X110 mm.

La posibilidad de obtener piezas homogéneas de mayor tamaño hace posible pensar en futuras aplicaciones de esta tecnología.

### 3.2.- **ESTUDIO COMPARATIVO**

En los siguientes apartados se va a realizar un estudio comparativo de los diferentes métodos de fabricación utilizados en este trabajo. También se incluirán datos de referencia de materiales convencionales obtenidos mediante otros métodos. En concreto, se incluyen algunos datos de un material de la misma composición fabricado mediante fundición y con un postratamiento de HIP para cerrar la porosidad. Este material fue fabricado por la empresa TARAMM.

Para la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos con cada método de fabricación se han seleccionado las condiciones de operación y post-tratamientos (en el caso en que sea necesario) más interesantes. Para más información sobre el desarrollo del material, consultar el apartado 3.1.-. De este modo, se han seleccionado las siguientes condiciones y microestructuras:

- ❖ Material obtenido por: SHS-ignición forzada + TT a 1375 °C. (totalmente laminar). Se utilizaron polvos elementales de Ti, Al, Cr y Nb.
- ❖ Material obtenido por: SHS-explosión térmica a 1200 °C + HIP a 1375 °C (totalmente laminar). Se utilizaron polvos elementales de Ti, Al, Cr y Nb.
- ❖ Material obtenido por: SPS pre-aleado a 1150 °C (equiáxico). Se utilizaron polvos pre-aleados de tamaño inferior a 45 micras.
- ❖ Material obtenido por SPS pre-aleado a 1200 °C (totalmente laminar). Se utilizaron polvos pre-aleados de tamaño inferior a 45 micras.

No se han realizado ensayos mecánicos sobre el material obtenido mediante SPS con polvos elementales. El material no presentaba la densidad y homogeneidad necesaria y hubiese sido necesario un tratamiento HIP. En ese caso se perdería la principal ventaja del SPS, que supone la obtención de microestructuras con un tamaño de grano fino debido al corto tiempo de procesamiento, pero la experiencia adquirida con el proceso de SHS-ET indica que se podrían obtener materiales de porosidad adecuada.

#### 3.2.1 **Densidad**

En la siguiente tabla se muestran los resultados de densidad máxima para los materiales obtenidos mediante distintos métodos de fabricación.

**Tabla 18. Densidad comparativa**

Método de fabricación	Densidad máxima tras proceso (% teórica)	Densidad después post-tratamientos (% teórica)
SHS-Ignición forzada	98	99
SHS- termoexplosión	97	99-99,5
SPS aleado	99	-
SPS elemental	98	-
Material referencia Moldeo + HIP	-	99

En cuanto al proceso de densificación, en primer lugar hay que diferenciar el proceso que tiene lugar con polvos elementales del que se produce con polvos prealeados. La densificación es muy diferente, ya que en el segundo de los casos, únicamente se busca la densificación del material, mientras que con polvos elementales ocurren otros fenómenos como la difusión y la reacción química entre los elementos. Para mayor información consultar el apartado 3.1.3 (estudio del proceso de SPS) y la publicación realizada para el congreso EuroPM [167].

**En el caso de los polvos elementales**, la densificación de materiales basados en titanio y aluminio no es sencilla, debido a la gran diferencia en la velocidad de difusión de ambos elementos. Al producirse una difusión no homogénea, se generan poros sobre todo en las interfases entre las partículas de Ti y Al. A este tipo de porosidad se la denomina porosidad Kirkendall. Wang y colaboradores [168] estudiaron la densificación sin presión de polvos de Ti y Al y detectaron la presencia de porosidad Kirkendall incluso a alta temperatura de densificación (1400 °C).

En los procesos estudiados en este trabajo, se puede observar que mediante el método de explosión térmica (**SHS-TE**), únicamente se puede obtener un 97 % de densidad teórica. Por ese motivo, fue necesario aplicar un HIP posterior. Mediante la optimización de proceso de HIP fue posible obtener una densidad del 99 %.

En el caso del **SHS-IF** la densidad es superior, esto se debe a que la carga que se aplica es superior (140 MPa frente a 15 MPa) y a que se aplica de forma diferente.

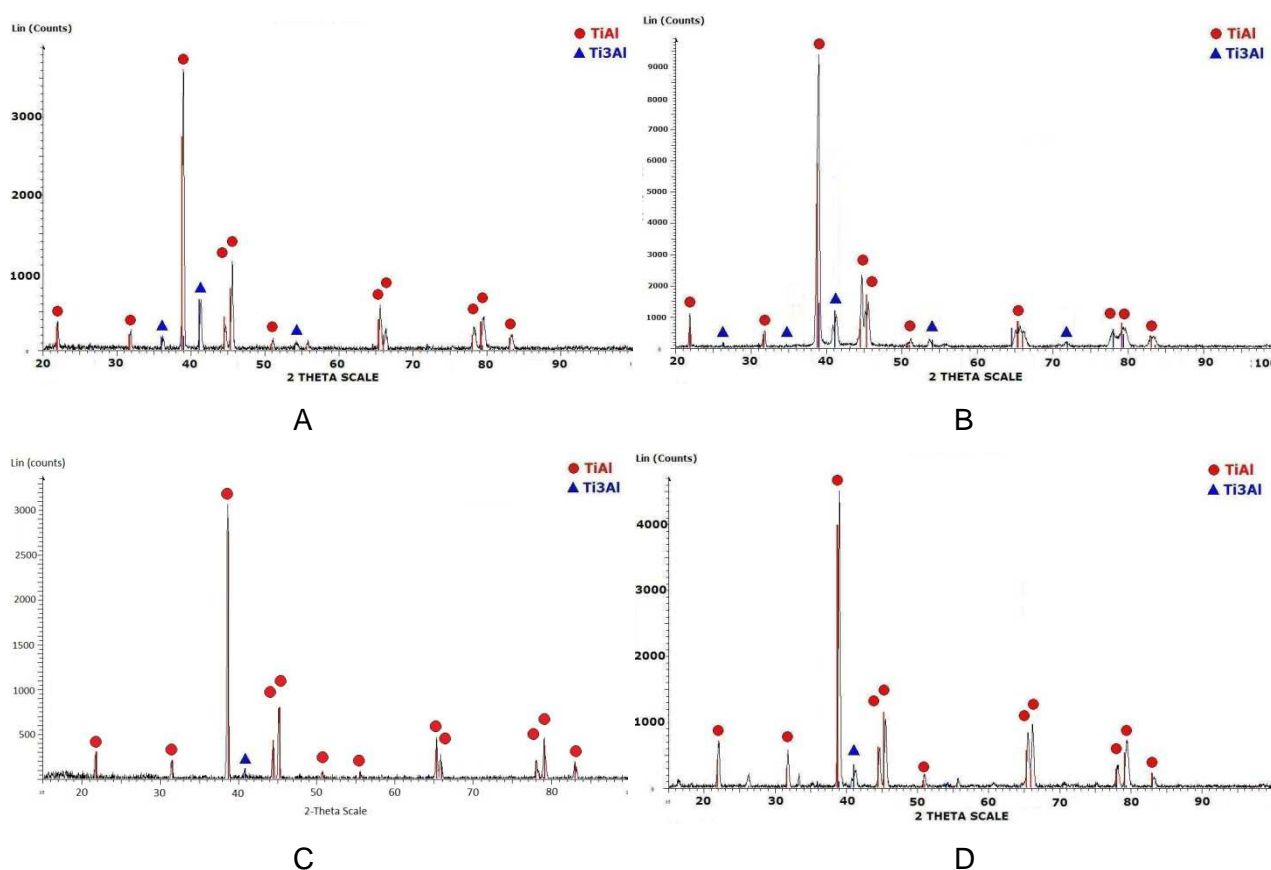
El caso del **SPS con polvos elementales** es similar al SHS-TE. Debido a la reducida carga que se puede aplicar (en este caso 50 MPa) y a la existencia de porosidad kirkendall, únicamente es posible alcanzar el 98 % de densidad.

**En cuanto al SPS con polvo pre-aleado**, hay que indicar que la densificación ocurre a temperaturas más altas y es necesario aplicar más carga para densificar. La razón es que en este caso, a diferencia del proceso con polvos elementales, no existen fases líquidas a baja temperatura que faciliten el proceso. El proceso de densificación de polvos aleados depende en gran medida del tamaño del polvo de partida. En este trabajo se han estudiado dos tipos de polvo: < 45 micras y < 150 micras. Como ya se ha explicado en el apartado 3.1.3.1 la densificación de los polvos de menor tamaño ocurre a menor temperatura. Otro aspecto a tener en cuenta es que los polvos atomizados suelen presentar porosidad cerrada debido a argón atrapado dentro de las partículas durante la obtención del polvo. Esta porosidad cerrada suele ser más importante para polvos de mayor tamaño [169]. Mediante SPS es posible alcanzar una densidad del 99 % del valor teórico sin ningún tipo de post-tratamiento.

### 3.2.2 Fases y microestructura

#### 3.2.2.1 Fases cristalógicas

Las difracciones de rayos X de las muestras seleccionadas para ensayos mecánicos se presentan en la siguiente figura:



**Figura 99.** Difracción de rayos X: A) SHS-IF, B) SHS-TE, C) SPS aleado (equiáxico), D) SPS aleado (totalmente laminar)

En SHS-TE y SHS-IF el enfriamiento después del tratamiento térmico se produce en un horno, con velocidades de enfriamiento de unos 5 °C/min. En estas condiciones, las fases observadas en difracción deben ser las de equilibrio [170]. Este hecho se confirma en las difracciones, ya que se observa la fase  $\gamma$ -TiAl como mayoritaria y la fase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al como secundaria (alrededor del 6-8 % según Rietveld).

El caso del SPS es diferente, ya que el material se produce directamente en el proceso de densificación, sin tratamientos térmicos posteriores y la velocidad de enfriamiento es de unos 300 °C/min [171]. En estas condiciones, se observa que el contenido de  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al obtenido

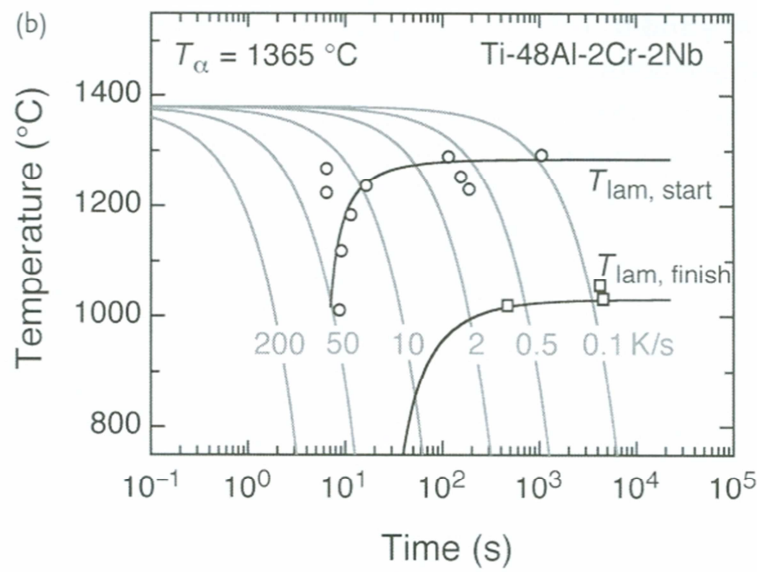
mediante SPS es ligeramente menor que en los otros dos procesos (SHS-IF y SHS-ET) (alrededor del 4 % frente al 6-8 %).

#### 3.2.2.2 Microestructura

En el apartado 3.1.- se estudiaron los diferentes métodos de fabricación y se presentó el efecto de los parámetros de proceso sobre la microestructura. En este apartado se pretende comparar las microestructuras finales obtenidas por cada ruta tecnológica y de las que se han medido propiedades mecánicas.

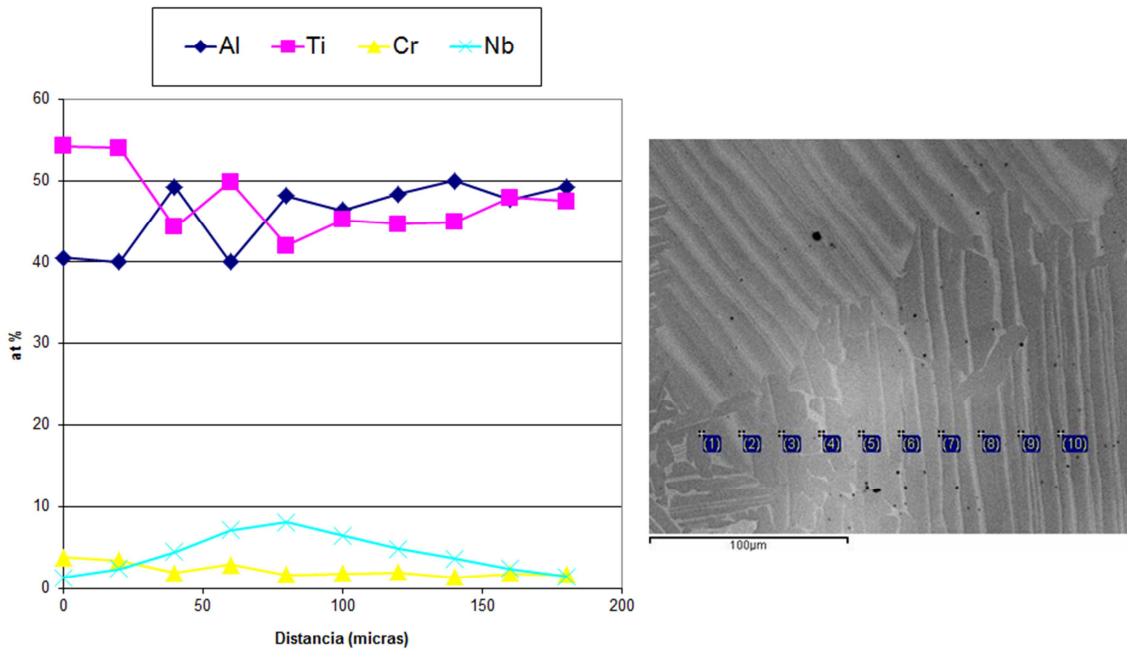
En los procesos de SHS-IF y SHS-ET, la microestructura se obtuvo mediante un tratamiento térmico posterior al proceso de síntesis. Existen numerosos trabajos que han estudiado los tratamientos térmicos a aleaciones de TiAl por encima de la temperatura de transición  $\alpha$  y el proceso de transformación de fases durante el enfriamiento [172, 173]. Para la composición Ti-48Al-2Cr-2Nb, el proceso de transformación sería  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ , para menores contenidos de aluminio y otras composiciones también podría aparecer la fase  $\beta$  de alta temperatura. La microestructura obtenida además de depender de la composición, depende en gran medida de la velocidad de enfriamiento [174]. La *Figura 100* muestra las curvas TTT del estudio realizado por Charpentier et al [175], en el que se muestran las transformaciones microestructurales (formación de láminas) en función de la velocidad de enfriamiento. En este trabajo los tratamientos se realizaron con una velocidad de enfriamiento de unos 0,07 °C/s, por lo que la microestructura obtenida debe ser totalmente laminar (con tiempos más rápidos se podría obtener otras microestructuras como la “massive” o “feathery”). El tratamiento se realizó a 1375 °C (por encima de la temperatura de transición  $\alpha$ , estimada en unos 1365 °C) y, como era esperado, se obtuvieron microestructuras totalmente laminares con un tamaño de grano considerable (200-300 micras) (ver *Figura 101* y *Figura 102*).



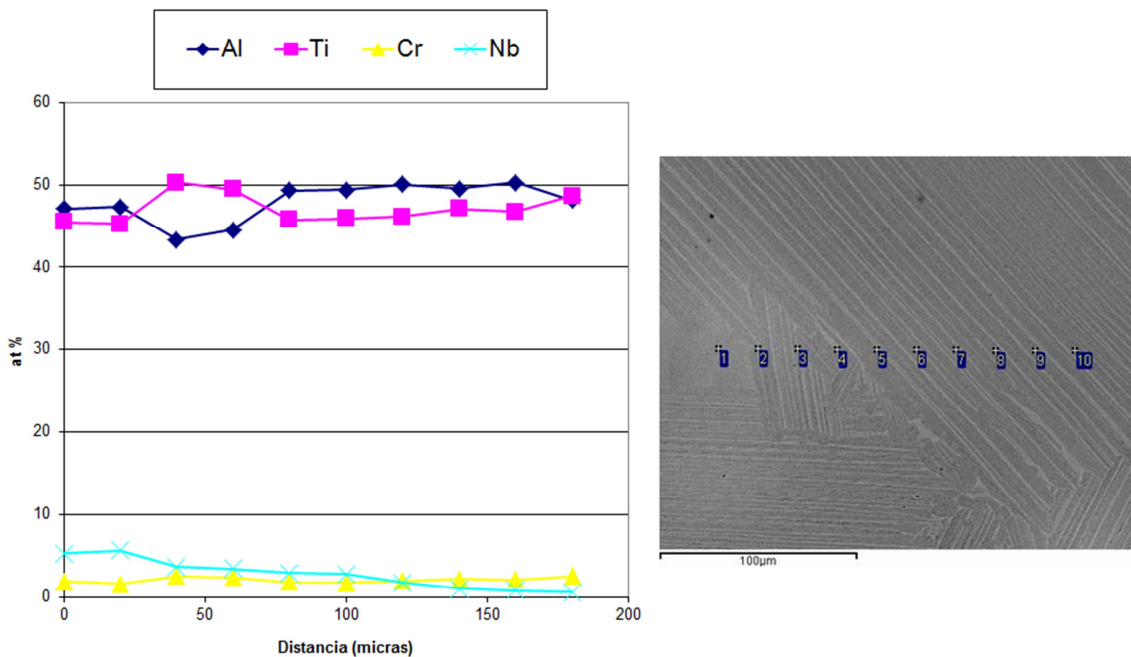


**Figura 100.** Curvas TTT para una aleación de Ti-48Al-2Cr-2Nb [175]

Un aspecto importante a considerar son las segregaciones de composición que pueden ocurrir en el material, así como la distribución de los elementos de aleación (Cr y Nb). Para estudiar este efecto, en las figuras se ha incluido un gráfico que presenta la composición medida por EDS en 10 puntos en línea de la muestra separados entre sí por 20 micras.



**Figura 101.** Análisis EDS para SHS-IF, línea composicional



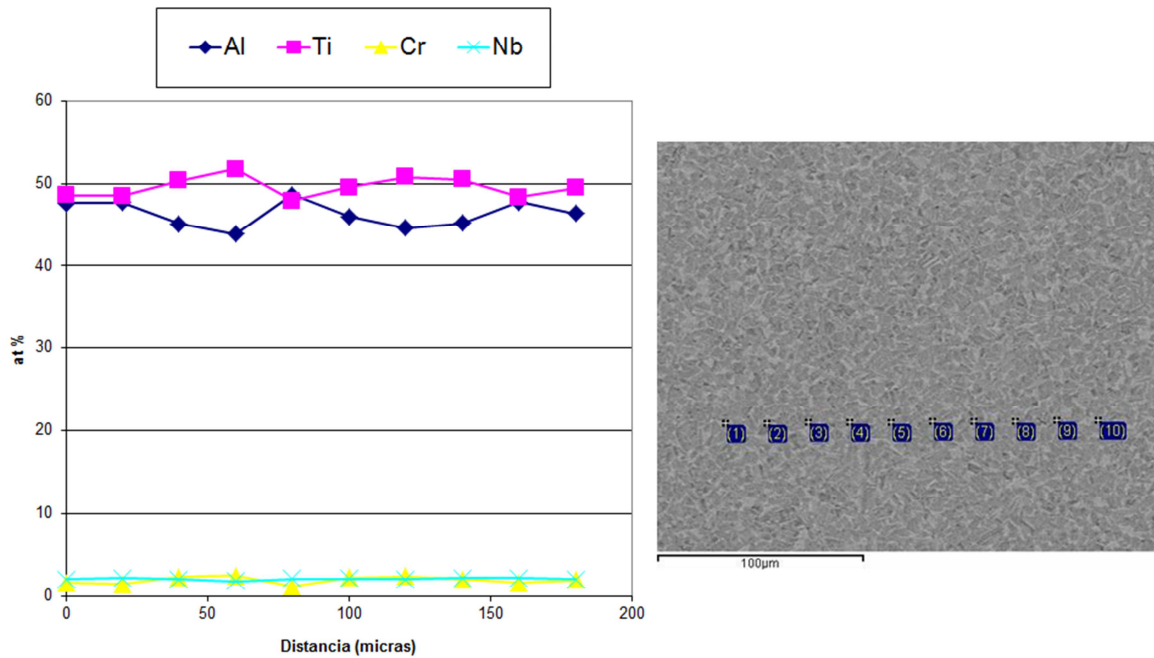
**Figura 102.** Análisis EDS para SHS-ET, línea composicional

Se puede observar que hay cierta variabilidad en el contenido de Ti y Al, pero esto depende en gran medida de si el punto ha incidido sobre una lámina  $\gamma$ , una lámina  $\alpha_2$  o una zona intermedia. En cuanto a los elementos de aleación, el Cr está perfectamente distribuido a lo largo del material. El niobio aparece por toda la probeta, pero la concentración no es totalmente homogénea, existen algunas zonas con porcentajes superiores al 5 % at (teóricamente debería ser un 2 % at)

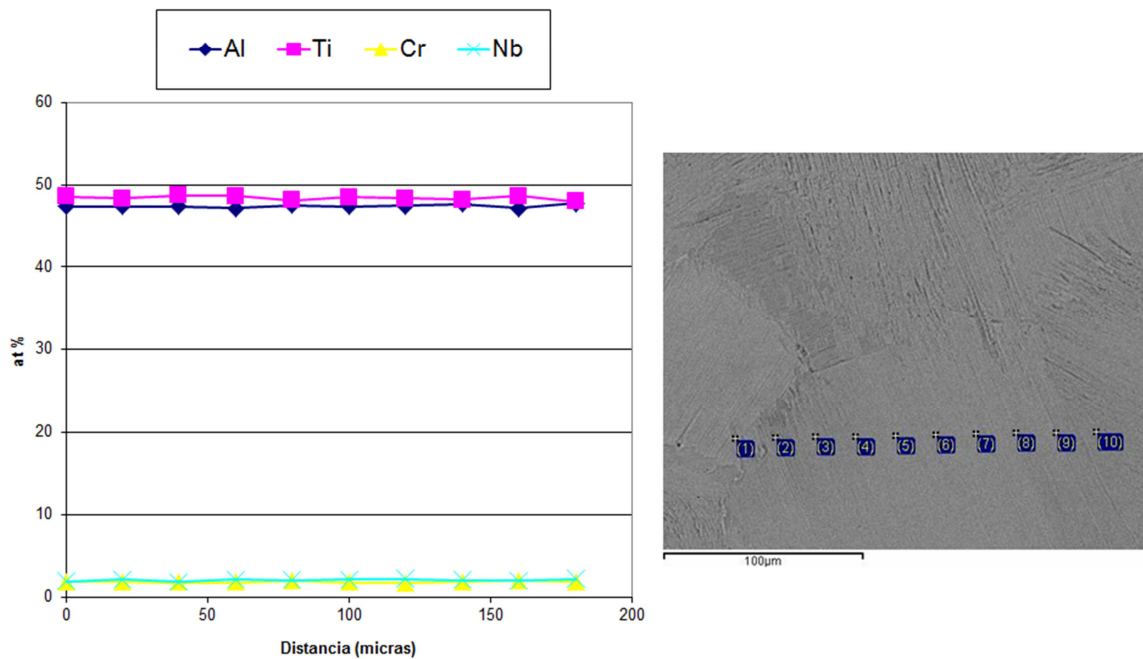
El material obtenido mediante SPS con polvo aleado presenta una microestructura estable sin tratamiento térmico posterior. De este modo, se han podido desarrollar diferentes microestructuras. Para mayor información sobre la evolución de la microestructura en función de la temperatura consultar el apartado 3.1.3.1.3.. Para ensayos mecánicos se seleccionó una microestructura equiáxica de pequeño tamaño (*Figura 103*) y estructura totalmente laminar (*Figura 104*).

En el análisis composicional se puede observar que Cr y Nb están perfectamente distribuidos a lo largo de las probetas para ambas microestructuras. El análisis de Al y Ti es más variable en el caso de la microestructura equiáxica, ya que la composición puede variar mucho si se analiza un grano  $\alpha_2$  o uno  $\gamma$ . En el caso de la microestructura laminar, las láminas tienen un espesor muy

fino, por lo que el análisis EDS se realiza sobre una superficie con ambas fases, lo que proporciona un resultado con menos variabilidad.



**Figura 103.** Análisis EDS para SPS equiáxico, línea composicional

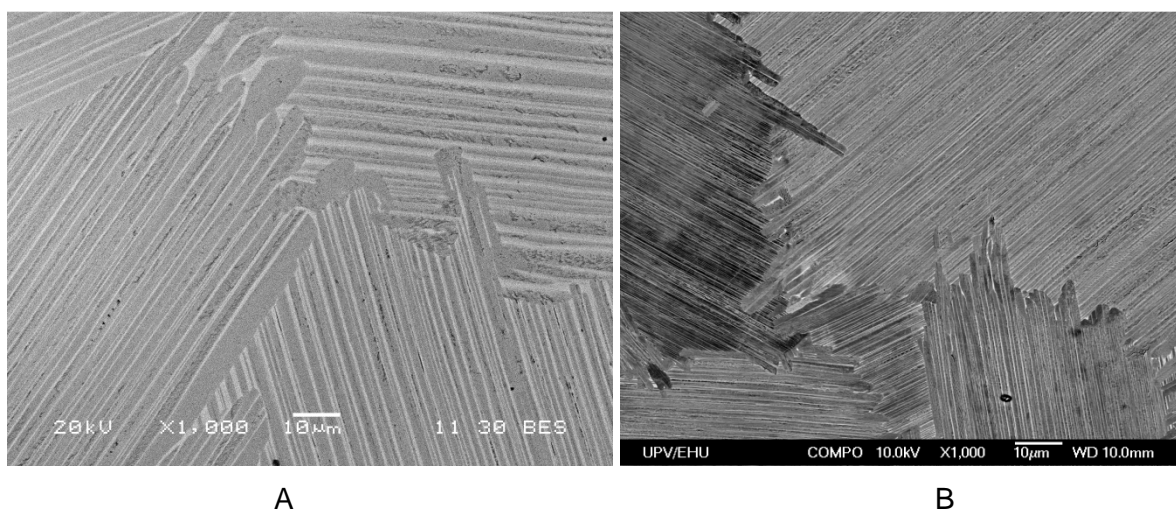


**Figura 104.** Análisis EDS para SPS totalmente laminar, línea composicional

En cuanto al material equiáxico, para obtener este tipo de microestructuras con tamaño de grano inferior a las 10 micras por métodos convencionales es necesario recurrir a tratamientos termomecánicos, además, la homogeneidad de la microestructura suele ser un problema. Estas microestructuras finas también se pueden obtener mediante procesos de enfriamiento rápido como la fusión mediante láser [176]. Mediante SPS es posible obtener una microestructura homogénea y reducido tamaño.

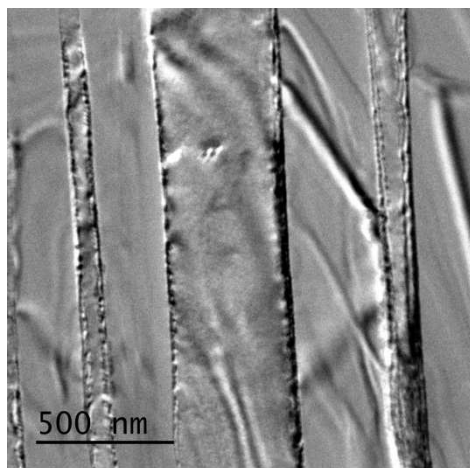
Si se comparan las estructuras laminares obtenidas mediante SHS y SPS (*Figura 105*) se puede observar que la principal diferencia es el espaciado interlaminar, que es más pequeño en el material obtenido mediante SPS. En varios estudios sobre tratamientos térmicos para obtener microestructuras laminares se ha demostrado que el tiempo de mantenimiento del ciclo afecta principalmente al tamaño de grano, mientras que la velocidad de enfriamiento afecta al espaciado interlaminar [11, 177]. El aumento del tiempo de mantenimiento aumenta el tamaño de grano y el aumento de la velocidad de enfriamiento reduce el espaciado interlaminar.

El proceso de SPS, frente a los tratamientos convencionales realizados al material obtenido por SHS, presenta menor tiempo de mantenimiento (2 min frente a 60 min) y mayor velocidad de enfriamiento (5 °C/s frente a 0,07 °C/s). Los resultados muestran una ligera reducción del tamaño de grano en el proceso de SPS y también se observa el efecto del aumento de la velocidad de enfriamiento sobre la disposición y espaciado de las láminas.

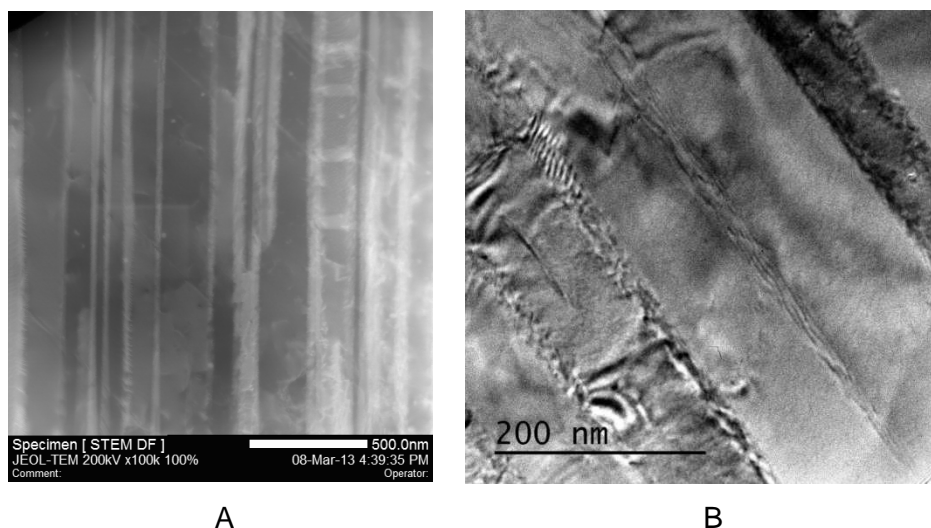


**Figura 105.** Imágenes SEM X1000: A) Microestructura laminar SHS-ET, B) Microestructura laminar SPS

El análisis TEM (*Figura 106 y Figura 107*) de las muestras laminares muestra que en el material obtenido mediante SHS existe una sucesión de láminas de  $\gamma$  y  $\alpha_2$  de tamaño considerable (algunas de más de 500 nm). En el caso de las muestras de SPS, aparecen dos tamaños de láminas alternadas, unas de unos 200 nm y otras de tamaño inferior (unos 80 nm). La composición indica que las láminas finas se corresponden con la fase  $\alpha_2$ .



**Figura 106.** Imágenes TEM (campo claro): Microestructura laminar SHS-ET, (barra de escala 500 nm)



A

B

**Figura 107.** Imágenes TEM: Microestructura laminar SPS, A) STEM, Barra de escala 500 nm, B) Campo claro, barra de escala 200 nm.

El espaciado interlaminar obtenido en SHS es típico en aleaciones totalmente laminares obtenidas con enfriamientos lentos por pulvimetalurgia convencional [178]. La microestructura

observada en SPS laminar, formada por láminas gamma y láminas muy finas de  $\alpha_2$  es similar la observada por Hsiung et al [179] mediante TEM para materiales obtenidos mediante trabajado en caliente (extrusión), que se caracterizan por su refinamiento en el espaciado interlaminar.

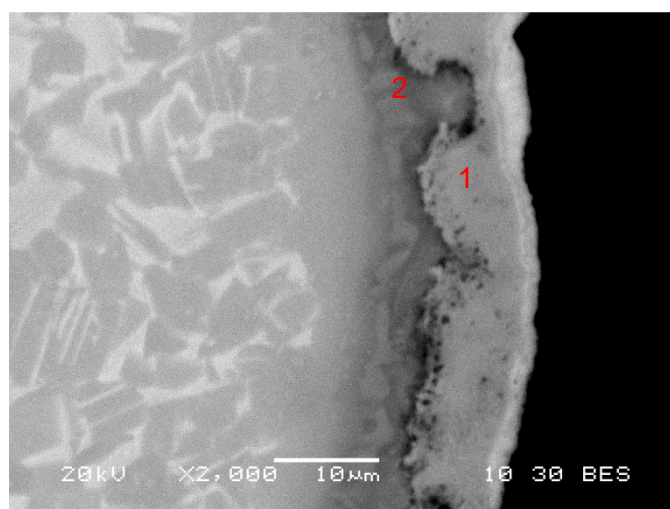
### 3.2.3 Análisis químico

Se realizó el análisis químico de los siguientes elementos: C, H, N, Al, Cr y Nb (ver *Tabla 19*), para materiales obtenidos por las tres rutas tecnológicas. Se incluyen también como referencia los datos obtenidos para un material convencional obtenido por fundición y HIP.

**Tabla 19.** Analisis Químico (porcentajes en peso)

Técnica	% C	% O	% N	%Al	% Cr	%Nb
<b>SHS-Ignición forzada</b>	< 0,020	0,35	0,05	32,4	2,4	5,0
<b>SHS-termoexplosión</b>	< 0,020	0,32	0,04	32,5	2,5	4,9
<b>SPS aleado</b>	< 0,020	0,072	0,014	32,6	2,5	5,0
<b>SPS elemental</b>	< 0,020	0,32	0,06	32,5	2,5	4,4
<b>Material referencia</b>	< 0,020	0,15	0,1	30,8	2,4	5,0

La concentración de contaminantes típicos como el carbono y el nitrógeno es muy baja en todas las rutas desarrolladas. La baja concentración de carbono es especialmente importante, ya que los moldes utilizados en los procesos son de grafito. Hay que indicar que a todas las muestras, después de la síntesis se les elimina la capa superficial mediante lijado, ya que el polvo entra en contacto con el molde y reacciona una pequeña capa (típicamente de menos de 10 micras). A modo de ejemplo, en la *Figura 108* se muestra la superficie de una muestra obtenida mediante SPS. La concentración de esa capa (zona 1 en la figura) es rica en titanio y carbono. Es conocida la facilidad que tiene el titanio para formar TiC u otros carburos complejos [180]. Justo al lado de la capa se encuentra una zona de transición rica en aluminio. El bajo contenido en carbono que muestra el análisis químico demuestra que no hay difusión significativa de carbono dentro de la estructura, la reacción es únicamente superficial.



**Figura 108.** Capa rica en carbono en una muestra obtenida mediante SPS

El contenido en los elementos de aleación (Cr y Nb), es similar en todas las rutas, tanto con polvos elementales como pre-aleados. También en todos los casos los valores son cercanos a los valores teóricos de la aleación (2,7 para el Cr y 4,8 para el Nb).

El contenido de aluminio también es cercano al valor teórico en las tres rutas (33,3 % en peso). Este aspecto es especialmente importante para los procesos de pulvimetalurgia elemental, ya que en estos procesos pueden producirse pérdidas de aluminio, debido al bajo punto de fusión de este elemento y a su elevada fluidez en estado plástico. Las pérdidas de aluminio también son un problema importante en los procesos de fabricación mediante fundición, ya que las propiedades de las aleaciones de TiAl son muy sensibles a las variaciones de composición, especialmente del contenido de aluminio [181]. En la *Tabla 19* se muestra un ejemplo de un material convencional obtenido mediante fundición y en el que el contenido de aluminio es sensiblemente inferior a teórico.

En cuanto al contenido de oxígeno, los materiales obtenidos a partir de polvo pre-aleado presentan un contenido de oxígeno bajo (menor de 800 ppm). Sin embargo, los materiales obtenidos a partir de polvos elementales (SHS-IF, SHS-ET y SPS elemental) presentan valores de contenido de oxígeno similares independientemente del proceso de fabricación (unas 3000-3500 ppm). Estos valores son similares a los de la mezcla de partida (ver sección 2.1.-), por lo que se puede concluir que no se produce contaminación significativa por oxidación durante ninguna de las tres rutas.



### 3.2.4 Propiedades mecánicas

#### 3.2.4.1 Tracción

En la siguiente tabla se muestra un resumen de las propiedades de tracción obtenidas para los materiales seleccionados en cada una de las rutas tecnológicas: SHS-IF, SHS-ET y SPS. Es importante recordar que la microestructura en las tecnologías SHS-IF y SHS-ET es totalmente laminar, con un tamaño de grano de unas 200-300 micras. Sin embargo, debido a las posibilidades que ofrece la tecnología SPS en cuanto a velocidad de calentamiento y enfriamiento, se han estudiado dos posibilidades, la microestructura totalmente laminar y también la microestructura equiáxica de pequeño tamaño de grano (5-10 micras).

**Tabla 20.** Resultados de ensayos de tracción

Técnica		Temperatura (°C)	E (GPa)	Límite elástico (MPa)	Tensión fractura (MPa)	Elongación (%)
SHS-IF	Totalmente laminar	T. A.	168	-	451	<0,2
		600	147	-	450	<0,2
		750	134	432	451	0,32
SHS- ET	Totalmente laminar	T. A.	168		371	<0,2
		600	156		406	0,22
		750	133	365	428	0,46
SPS polvo aleado	Equiáxica	T. A.	166	490	585	1,64
		750	135	420	480	39,1
SPS polvo aleado	Totalmente laminar	T. A.	166	-	508	0,5-0,7

Nota: T.A. : Temperatura ambiente, E: módulo de Young, UTS: Tensión de fractura

Nota 2: Los valores que se presentan son valores medios, para cada condición se realizaron tres ensayos.

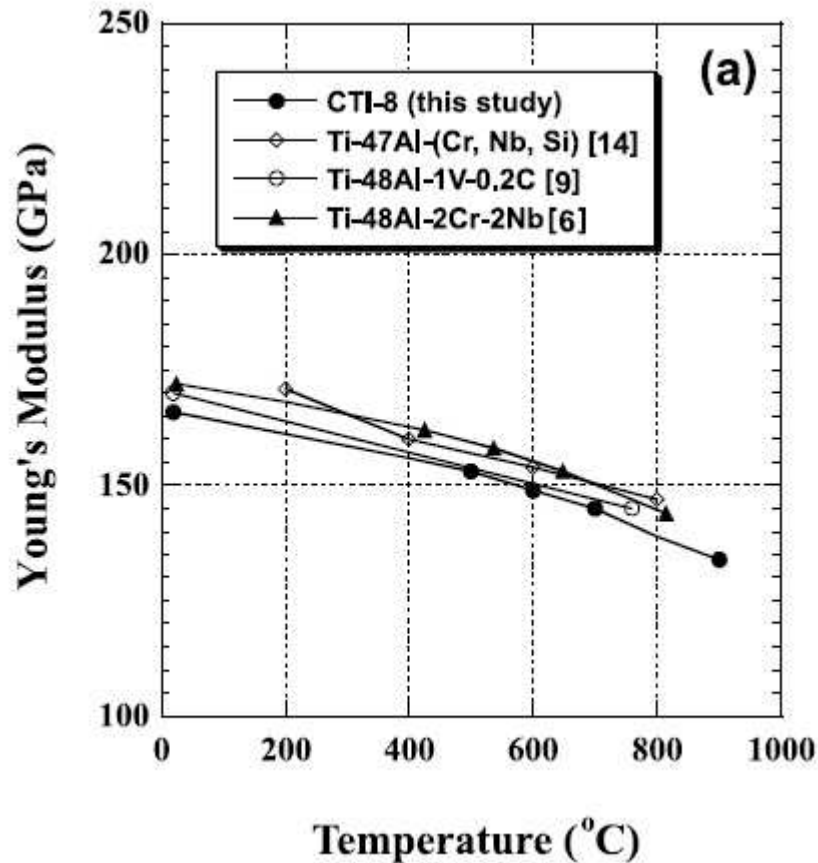
Nota 3: Los valores de módulo de Young se calcularon a partir de datos de tracción.

Nota 4: Los ensayos de tracción de SPS laminar se realizaron con probetas "subsize", con dimensiones basadas en la norma UNE-EN-10002-1:2001.

En todos los casos se produce una reducción del módulo de Young al aumentar la temperatura. Este es un efecto que se ha observado en aleaciones de TiAl obtenidas por diferentes métodos. A modo de ejemplo se ha introducido la gráfica (*Figura 109*) del trabajo de Zhang [182], en el



que se muestra esta tendencia. Los valores obtenidos en dicha referencia son similares a los obtenidos en los resultados experimentales presentados en la *Tabla 20*. Un estudio realizado por PLANSEE para la ESA [183] en la que se ensayaron a tracción materiales obtenidos por diferentes métodos basados tanto en fundición como en pulvimetalurgia, presentó también resultados similares a los obtenidos en este trabajo.



**Figura 109.** Variación del módulo de Young con la temperatura

El módulo de Young depende del contenido de cada fase [184], ya que la fase  $\gamma$  presenta un módulo más bajo que la  $\alpha_2$  (en función de la temperatura se aproximarían a: fase  $\gamma$   $173,59 - 0,0342T$  y fase  $\alpha_2$   $147,05 - 0,0525T$ ). En todos los materiales estudiados en este trabajo se ha observado mediante difracción de rayos X que el contenido de la fase  $\gamma$  es claramente mayoritario, por lo que el módulo debería estar cercano al de dicha fase. Este hecho se ha corroborado de forma experimental, ya que en todos los casos el módulo ha sido de entre 166-168 GPa, cercano al teórico de la fase  $\gamma$ .

En cuanto a los resultados obtenidos para **SHS-IF** y **SHS-ET**, hay que indicar los siguientes aspectos:

- En cuanto a la tensión máxima de fractura, tanto para SHS-IF como para SHS-ET, no se produce una reducción de propiedades al aumentar la temperatura del ensayo.
- Los valores de tensión son ligeramente mejores para las muestras obtenidas mediante SHS-IF.
- La ductilidad es muy baja para todas las muestras y aunque se produce un incremento de la ductilidad al incrementar la temperatura, la ductilidad a 750 °C sigue siendo muy baja.

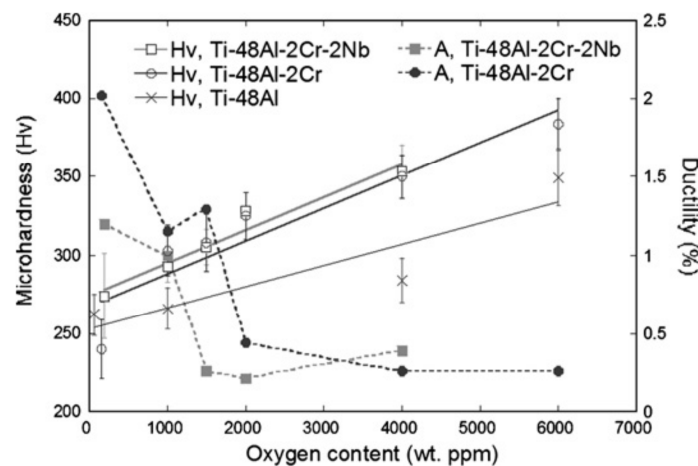
Si se tienen en cuenta los valores de propiedades a tracción consultados en bibliografía (ver *Tabla 21*), hay que indicar que se pueden encontrar valores muy variados dependiendo del método de fabricación, microestructura y tamaño de grano. Las microestructuras laminares suelen presentar peores propiedades a tracción (tanto resistencia como ductilidad) que las microestructuras dúplex o equiaxiales, ya que éstas últimas suelen tener un tamaño de grano más pequeño, lo que suele implicar no sólo mayor resistencia, sino también mayor ductilidad [185]. La reducción del tamaño de grano puede limitar este crecimiento rápido de las grietas, ya que la grieta al llegar a la frontera de grano puede ser deflectada a las colonias vecinas.

En referencias con microestructura y tamaño de grano similar (ver *Tabla 21*), aparecen valores de tensión a fractura similares a los obtenidos en este trabajo, sin embargo, la ductilidad suele ser mayor. En la referencia 103 se muestran propiedades para materiales obtenidos mediante SPS, que son similares a las obtenidas en este trabajo.

**Tabla 21.** Comparativa bibliográfica de ensayos de tracción para la aleación Ti-48Al-2Cr-2Nb (temperatura ambiente)

Ref.	Composición	Microestructura/ tamaño grano (micras)	E (GPa)	Tensión fractura (MPa)	Elongación (%)	Proceso frabricación
186	Ti-47Al-2Cr-2Nb- 0,4(Mo,W)	Laminar, 200-300	-	433	-	VAR
19	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Laminar		474	1,6	Moldeo + HIP
20	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Laminar, 800		347	0,5	Forjado
187	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Laminar		585	1,5	Moldeo + TT
19	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Laminar		497	2.9	PM
7	Ti-48Al-2Cr-2Nb- 1B	Laminar, 240		350	1,1	Moldeo +TT
103	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Laminar	157	546	0,6	SPS

Además de microestructura y tamaño de grano, otro aspecto que influye en gran medida en la ductilidad de las aleaciones de TiAl es el contenido en oxígeno de la aleación. El aumento del contenido de oxígeno provoca la estabilización de la fase  $\alpha_2$  [33]. Esta fase es más dura que la fase  $\gamma$ , lo que provoca un endurecimiento del material y una reducción de la ductilidad. Lamirand [33] estudió el efecto del contenido de oxígeno sobre la dureza y la tracción a temperatura ambiente para la aleación Ti-48Al-2Cr-2Nb, y como se puede observar en la *Figura 110* un aumento del contenido de oxígeno superior a las 2000 ppm provoca una caída brusca de la ductilidad (a valores cercanos al 0,2 %). Estos datos han sido corroborados por otros estudios experimentales [188].



**Figura 110.** Efecto del contenido de oxígeno sobre la dureza y la ductilidad en aleaciones de TiAl [33]

Según Morris [189], en aleaciones bifásicas de TiAl con bajo contenido en oxígeno, la mejor ductilidad se debe a que el movimiento de las dislocaciones ordinarias es más sencillo. Sin embargo, las aleaciones con alto contenido de oxígeno deforman mediante super-dilaciones y son muy frágiles, sobre todo a temperatura ambiente.

En el análisis químico realizado en este trabajo se observó que el contenido de oxígeno en las muestras obtenidas por SHS-IF y SHS-ET fue superior a este valor de 2000 ppm. De este modo, la baja ductilidad obtenida se puede explicar en función del contenido de oxígeno del material.

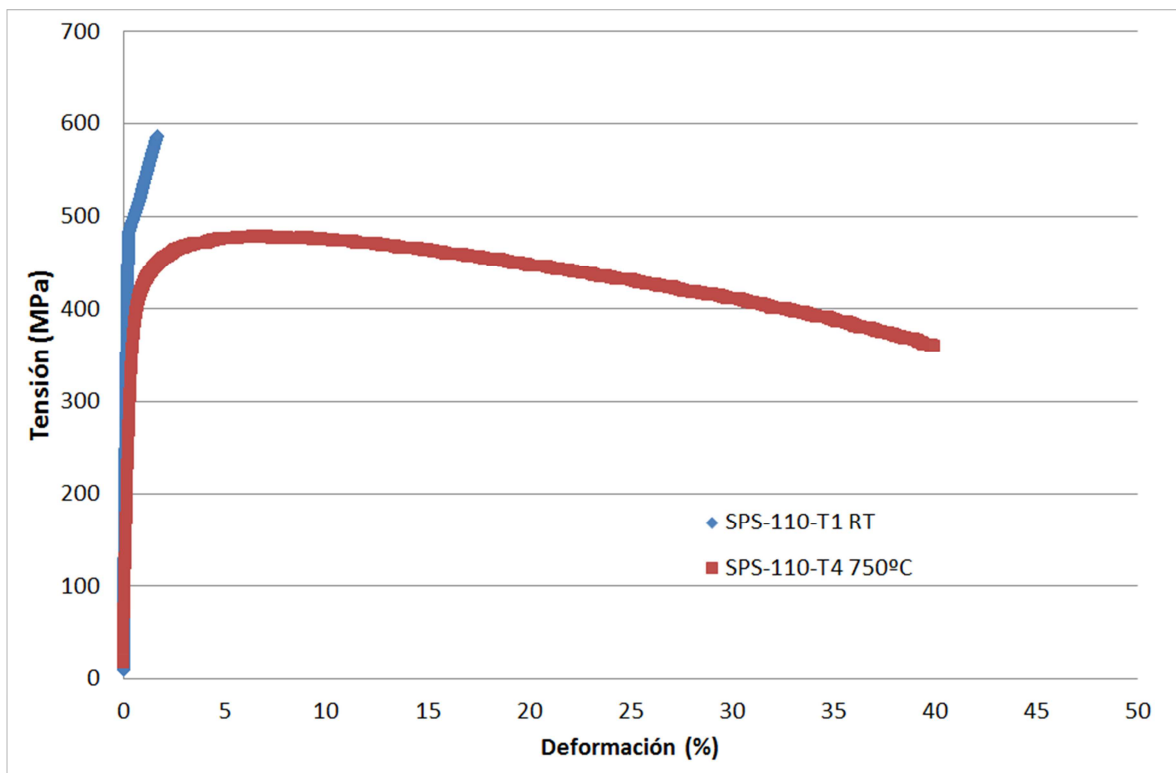
En cuanto al material obtenido **mediante SPS con estructura laminar** únicamente se midió a temperatura ambiente y presenta mejores valores tanto de resistencia como de elongación (alrededor del 0,6-0,7 %). Este material tenía un tamaño de grano un poco más pequeño los materiales obtenidos por SHS, pero las principales diferencias eran el menor espaciado interlaminar y el menor contenido de oxígeno. Estudios experimentales demuestran que la reducción de tamaño de grano y, sobre todo, del espaciado interlaminar producen un incremento de la resistencia a tracción de aleaciones totalmente laminares de TiAl siguiendo relaciones tipo Hall-Petch [11, 13]. De este modo, la reducción de espaciado interlaminar es responsable de la mejor resistencia a tracción del material laminar obtenido por SPS frente al SHS (IF o ET). En cuanto a la mejor ductilidad, el menor contenido de oxígeno del material puede explicar este hecho.

El material obtenido mediante **SPS con microestructura equiáxica** presenta mayor resistencia a tracción y mayor ductilidad tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura. La reducción de tamaño de grano con respecto a la microestructura laminar podría explicar ambos efectos. La existencia de granos más pequeños provoca la existencia de un mayor número de fronteras de grano, que impiden el movimiento de las dislocaciones. Además, el número de dislocaciones dentro de un grano afecta a la facilidad que tienen las dislocaciones para pasar de un grano a otro. De este modo, a menor tamaño de grano, menor facilidad para el desplazamiento de dislocaciones y mayor resistencia. Éste es el comportamiento descrito por la ecuación de Hall-Petch (válida para tamaño de grano micrométrico) en la que se define que un aumento del tamaño de grano produce una reducción del límite elástico del material.

El tamaño de grano también afecta a la ductilidad [190]. Se ha observado experimentalmente que para aleaciones tanto dúplex como laminares, el aumento del tamaño de grano produce una reducción de la ductilidad, como se puede observar en el trabajo de Kim [127]. Esto se debe a la

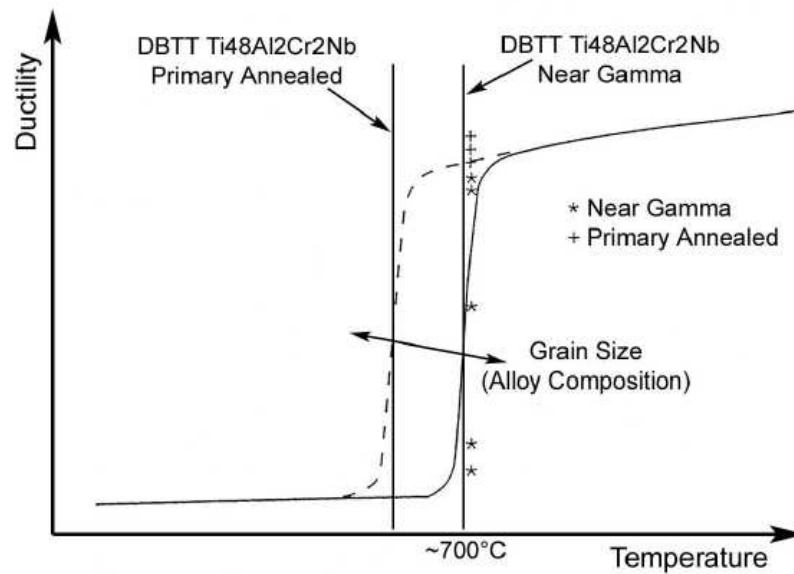
deflexión de las grietas en las fronteras de grano. Además, en materiales con tamaño de grano pequeño, la deformación suele ocurrir por deslizamiento de las fronteras de grano, lo que se facilita con tamaños de grano pequeños.

En los materiales obtenidos mediante SHS-IF y SHS-ET, debido a la baja ductilidad no se pudo observar deformación plástica, sin embargo, sí se pudo observar en las muestras obtenidos por SPS equiáxico (ver *Figura 111*). En el gráfico de tensión-deformación para SPS equiáxico, se puede observar que a temperatura ambiente hay una ligera deformación plástica a partir de los 500 MPa de tensión (límite elástico del material). Sin embargo, la ductilidad a 750 °C es muy elevada (mayor del 40%). A partir de los 450 MPa el material se deforma plásticamente y tras pasar por la máxima resistencia a tracción llega al punto de rotura.



**Figura 111.** Gráfico tensión-deformación para SPS aleado (equiáxico) a temperatura ambiente y a 750 °C

Las aleaciones de TiAl presentan una transición de frágil a dúctil alrededor de los 700 °C (dependiendo de la microestructura, composición y tamaño de grano) como se puede observar en la *Figura 112* extraída del trabajo de Korb et al en 1996 [183].



**Figura 112.** Transición Frágil a dúctil para aleaciones de TiAl

La transición frágil a dúctil [191] es un fenómeno activado térmicamente mediante el cual la relajación de tensiones mediante deformación plástica es preferible a la relajación por fractura. La relajación térmica puede ocurrir tanto en el interior del grano como en la frontera, aunque suele ocurrir a temperatura inferior en esta última.

Por lo tanto, los ensayos realizados a 750 °C se encuentran por encima de esta transición de frágil a dúctil. Esto explica la elevada ductilidad de las muestras obtenidas mediante SPS equiáxico. Las muestras obtenidas mediante SHS presentaron una ductilidad muy baja incluso a alta temperatura. Además del alto contenido en oxígeno, la presencia de discontinuidades y microporosidad procedentes del polvo elemental también puede limitar la ductilidad de estos materiales a alta temperatura.

Se han propuesto diversas teorías para explicar el cambio de ductilidad del material a alta temperatura [192]. Para explicar este hecho, algunos autores indican la posibilidad de una recristalización dinámica del material durante los procesos de tracción a velocidad lenta [193, 194]. Este fenómeno se ha estudiado para diferentes microestructuras (laminar, dúplex, equiáxica [195]) y se ha observado en todas ellas, aunque esta gran plasticidad se ha detectado en mayor medida en microestructuras con tamaño de grano inferior a las 10 micras [196]. Estos materiales estudiados suelen obtenerse mediante tratamientos termomecánicos (extrusión o forja), en muchos casos el fenómeno suele estar ligado a la presencia de la fase beta que suele facilitar el proceso de trabajado en caliente. Por ejemplo, Nieh y sus colaboradores [197]

obtuvieron un comportamiento superplástico en la aleación Ti-47Al-2Cr-2Nb para una microestructura equiaxial multifásica con un tamaño de grano de unas 4-5 micras. El comportamiento superplástico se observó a partir de 800 °C y con una velocidad de deformación bastante reducida  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . La razón para este comportamiento es el acomodamiento de la fase beta (blanda) y la continua transformación de la misma en fases estables, lo que reduce la cavitación en los puntos triples, retrasando la fractura. Imayev y colaboradores también demostraron superplasticidad a 800 °C en aleaciones ultrafinas multifásicas basadas en gamma y alfa 2 [198]. Este fenómeno de plasticidad depende en gran medida de la velocidad de deformación a la que se realicen los ensayos y se suele ocurrir para valores de  $10^{-4}$ - $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  [192].

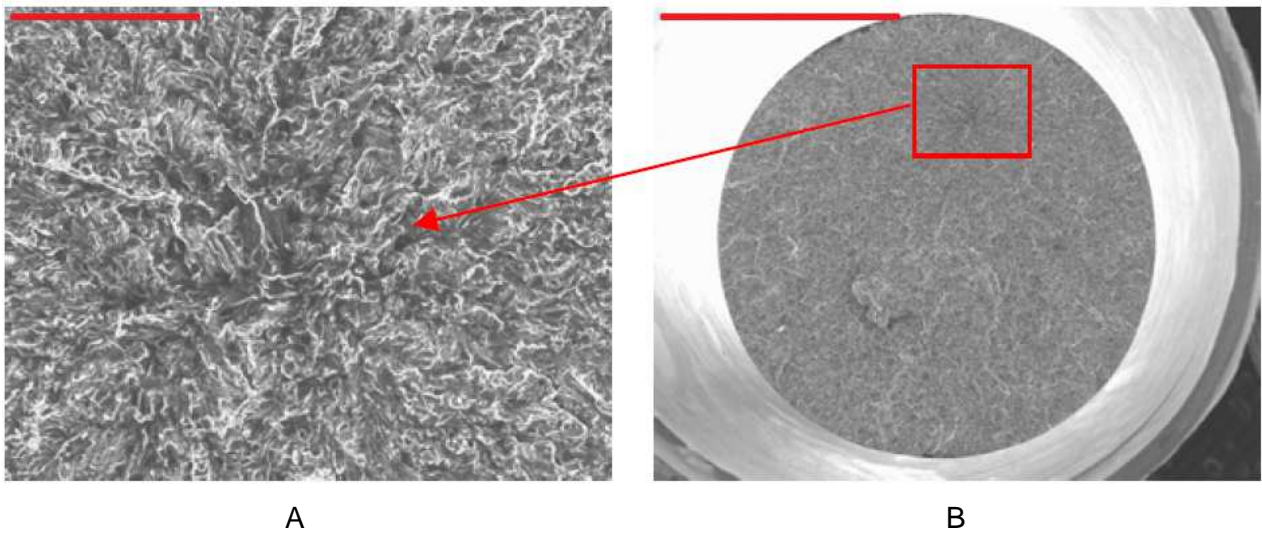
El material obtenido por SPS tiene un tamaño de grano inferior a las 10 micras y los ensayos se realizaron a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . De este modo, los altos valores de ductilidad obtenidos a 750 °C están en concordancia con las observaciones de otros autores con microestructuras de tamaño similar. Según las referencias consultadas [197, 198], con este tamaño de grano el mecanismo principal de deformación de los aluminuros de titanio suele ser el deslizamiento del límite de grano (grain boundary sliding), observándose una baja energía de activación.

#### 3.2.4.1.1 Análisis fractográfico

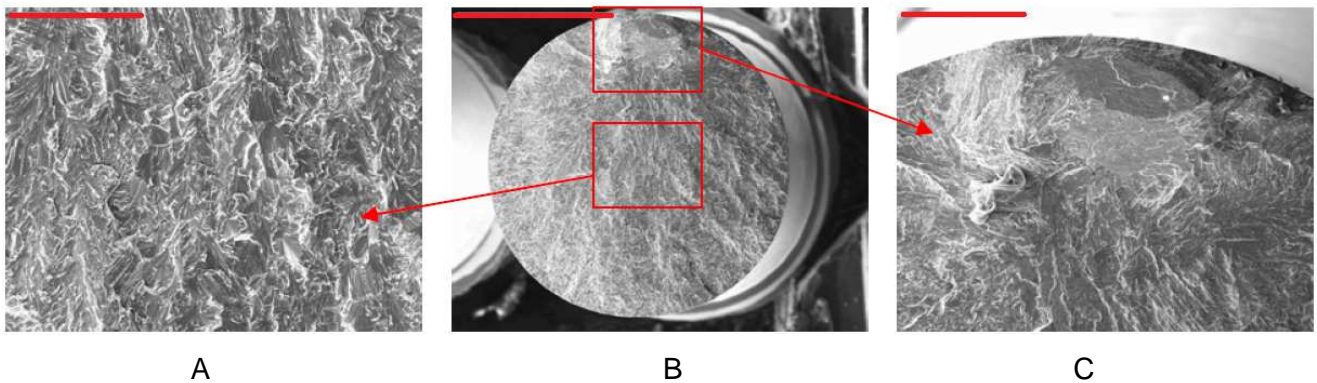
##### 3.2.4.1.1.1 Tracción a temperatura ambiente

A temperatura ambiente, todas las fracturas (SHS-IF, SHS-TE y SPS) presentan un comportamiento frágil y no se observa ningún tipo de estricción. Este es el comportamiento esperable para aleaciones de TiAl con esta composición [7, 199].

La *Figura 113* muestra la superficie de fractura de una muestra obtenida mediante **SHS-IF** y la *Figura 114* la obtenida mediante **SHS-ET**. En ambos casos, la fractura es totalmente plana (las probetas no sufrieron prácticamente deformación antes de la fractura) y se observan algunas discontinuidades que son los posibles puntos de inicio de la fractura. En ambos casos la fractura frágil se iniciaría en un defecto y se propagaría catastróficamente a lo largo de la probeta. No se observa micro-porosidad que haya podido provocar un fallo prematuro.



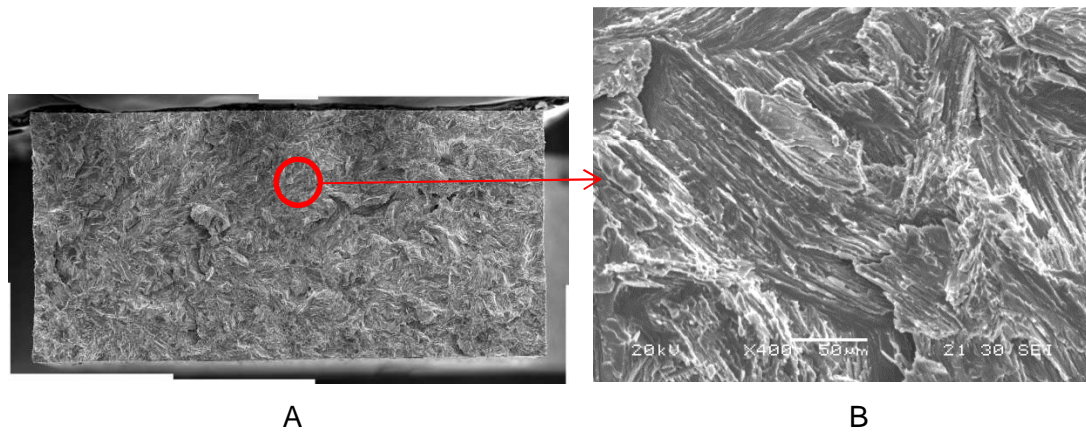
**Figura 113.** Fractura SHS-IF, tracción a temperatura ambiente, A) Detalle del posible inicio de fractura (barra de escala 200 micras), B) Superficie de fractura (barra de escala 2 mm)



**Figura 114.** Fractura SHS-ET, tracción a temperatura ambiente, A) Detalle de la superficie de fractura (barra de escala 200 micras), B) Superficie de fractura (barra de escala 2 mm), C) Discontinuidad en la superficie (barra de escala 500 micras)

En la *Figura 115* se muestra la superficie de fractura de forma rectangular (probeta tipo hueso) para una muestra obtenida mediante **SPS con microestructura laminar**. No se observa ninguna discontinuidad destacable ni porosidad remanente. También se muestra un detalle de la superficie de fractura en la que se puede intuir la presencia de las láminas en la rugosidad de la fractura.





**Figura 115.** Fractura SPS laminar, tracción a temperatura ambiente, A) Superficie de fractura (barra de escala 2 mm), B) Detalle de la superficie de fractura (barra de escala 50 micras)

En las aleaciones de TiAl con esta composición, la fractura para microestructuras totalmente laminares, como es el caso de las muestras obtenidas mediante SHS-IF, SHS-TE y SPS laminar, puede ocurrir de forma translaminar o interlaminar, dependiendo de la orientación de las láminas con respecto a la dirección de propagación de la fractura [128]. La fractura interlaminar suele presentar caras planas ya que la fractura suele empezar en un grano laminar de gran tamaño. Dentro de ese grano la grieta puede crecer rápidamente sin impedimento de forma interlaminar y se puede alcanzar la longitud crítica de grieta, de forma que se produzca la fractura catastrófica del material. Las muestras obtenidas presentan principalmente una fractura sin caras planas (translaminar). De forma claramente minoritaria se puede observar alguna cara plana, especialmente en las muestras de SHS-ET y probablemente en estos puntos comience la fractura. Esto puede deberse a la presencia de alguna colonia laminar de gran tamaño.

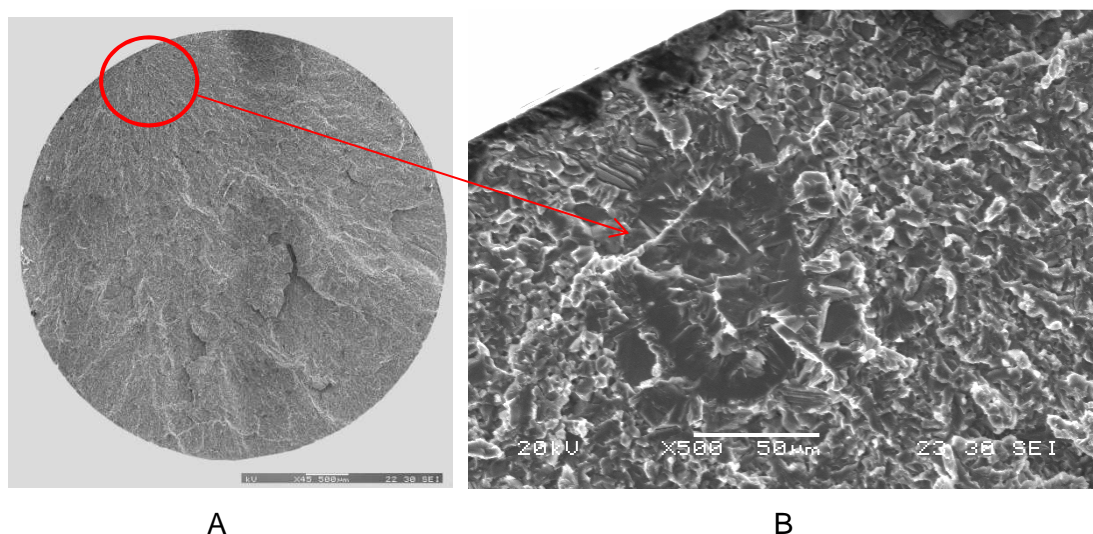
El tamaño de grano de las muestras de SHS-IF y SHS-ET es considerable (hasta 300 micras) y el de las muestras de SPS laminar es ligeramente inferior (hasta 200 micras) . Si se calcula la longitud crítica de grieta ( $a$ ) en función de la resistencia y tenacidad mediante la siguiente fórmula, considerando una  $K_{Ic}$  típica de unos 20 MPa m<sup>1/2</sup> [7] y una resistencia de unos 500 MPa :

$$K_{Ic} = \sigma * \sqrt{\pi * a}$$

La longitud de grieta sería unas 510 micras, la cual es superior al tamaño de grano medido en las muestras de los tres procesos con microestructura laminar. Esto indicaría que la fractura no tendría tendencia a ocurrir de forma interlaminar. Esta observación es coherente con la observación de las fracturas. La presencia de alguna cara plana en las muestras de SHS-TE

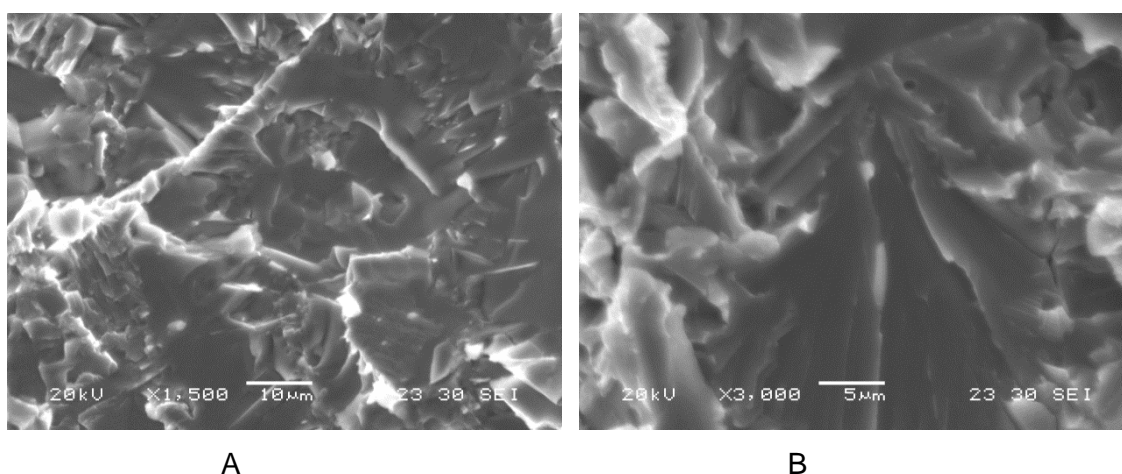
podría indicar la existencia de algunas colonias laminares de gran tamaño dispersas en el material.

La *Figura 116* muestra la superficie de fractura a temperatura ambiente de una muestra obtenida mediante **SPS** con microestructura equiaxica. Se observa que aunque la probeta había sufrido algo de deformación (cercana al 2 %) la fractura es frágil. Se observa una discontinuidad en la periferia de la que parten líneas direccionales de fractura, lo que parece indicar que ese es el punto de inicio.



**Figura 116.** Fractura SPS aleado (equiaxico), tracción a temperatura ambiente, A) Superficie de fractura, B) Detalle del inicio de la fractura

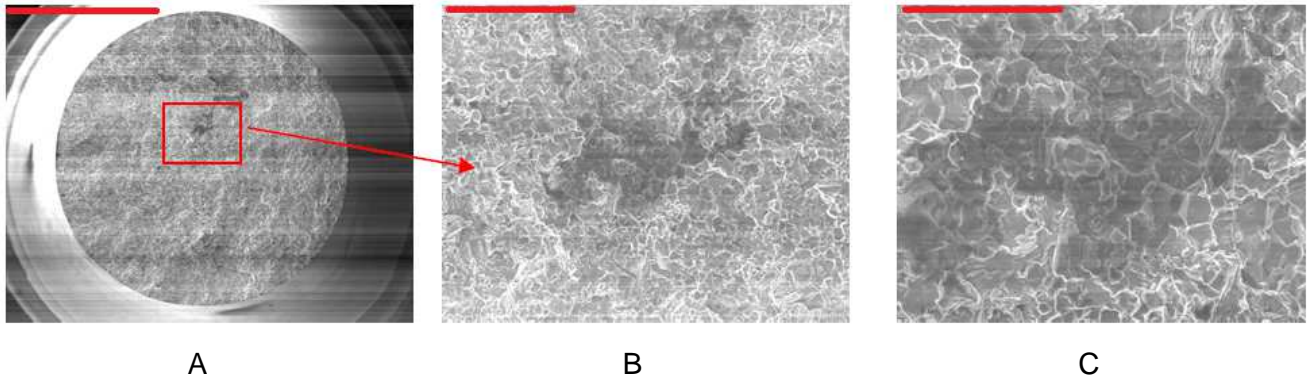
La *Figura 117* muestra dos detalles de la fractura, presentando caras planas de típicas de clivaje. Estas caras paralelas son de un tamaño muy pequeño. No se observa porosidad residual.



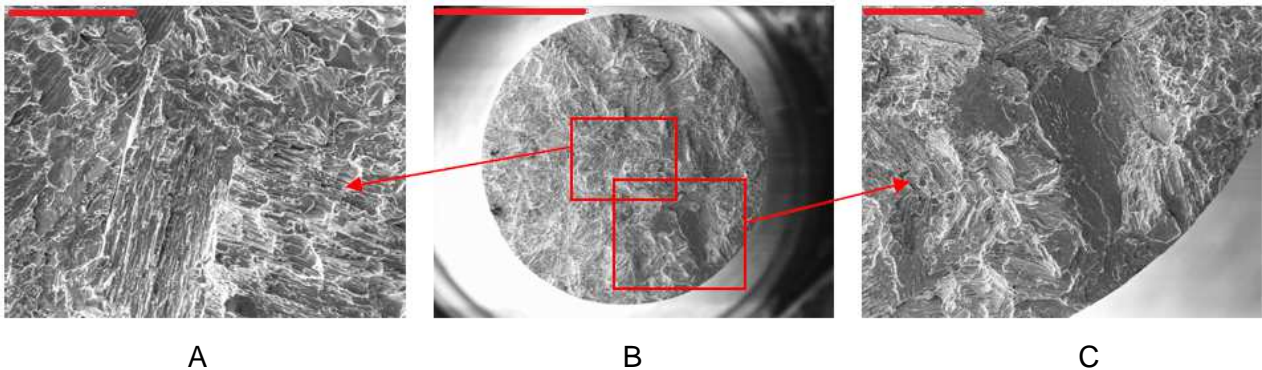
**Figura 117** Fractura SPS aleado (equiaxico), tracción a temperatura ambiente, A) y B) Detalles de planos de fractura frágil (clivaje)

#### 3.2.4.1.1.2 Tracción a 750 °C

Los ensayos de tracción a realizados sobre probetas de SHS-IF y SHS-ET mostraron una ductilidad (menor del 0,4%) muy pequeña incluso a 750 °C. Las superficies de tracción se pueden observar en la *Figura 118* y *Figura 119* respectivamente.



**Figura 118.** Fractura SHS-IF, tracción a 750°C, A) Superficie de fractura barra de escala 2 mm, B) Detalle del posible inicio, barra de escala 200 micras, C) Detalle del posible inicio, barra de escala 200 micras



**Figura 119.** Fractura SHS-ET, tracción a 750°C, A) Detalle de fractura, barra de escala 200 micras, B) Superficie de fractura, barra de escala 2 mm, C) Detalle del posible inicio, barra de escala 500 micras

En ambos casos la fractura comienza en dos discontinuidades en el interior de la probeta. La superficie de fractura presenta algunas caras planas (más fácilmente observables en la *Figura 119*), lo que indica una clara fractura frágil.

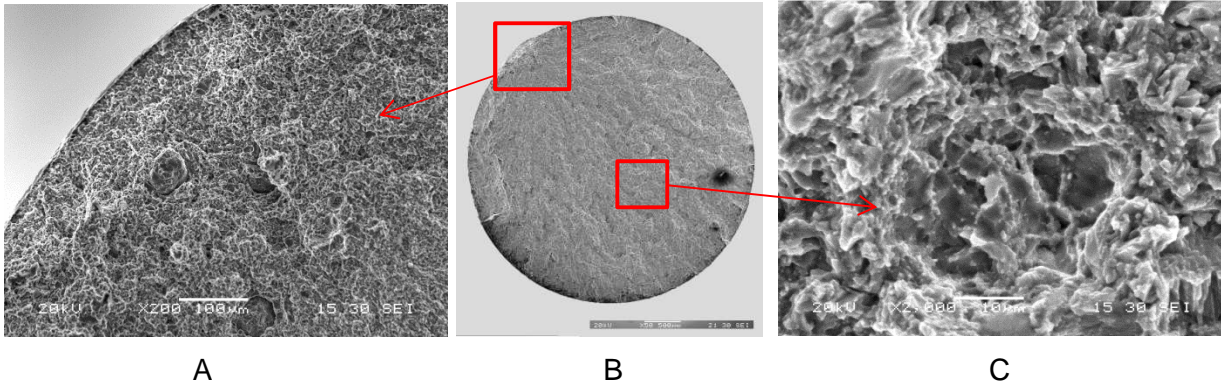
Sin embargo, las muestras obtenidas mediante SPS y microestructura equiáxica fina mostraron una considerable elongación a 750 °C (ver *Figura 120*). Es posible observar una clara estricción en la probeta, lo que indica una fractura con tendencia dúctil.





**Figura 120.** Probetas de tracción a 750 °C, Derecha SPS (equiáxico), Izquierda SHS-ET

En la superficie de fractura (*Figura 121*) de estas muestras se observa que la fractura comienza en el exterior de la probeta, posiblemente en un defecto del polvo o alguna imperfección en el mecanizado. En una imagen de la superficie se pueden observar algunas cavidades típicas de una fractura dúctil.



**Figura 121.** Fractura SPS aleado (equiáxico), tracción a 750°C, A) Detalle de fractura, barra de escala 100 micras, B) Superficie de fractura, barra de escala 500 micras, C) Detalle del posible inicio, barra de escala 10 micras

### 3.2.4.2 Fluencia

#### 3.2.4.2.1 Ensayos convencionales de fluencia

A la hora de definir el ensayo de fluencia se han considerado los requerimientos para álabes de turbina suministrados por el fabricante de motores SNECMA en el proyecto HTICP financiado por la ESA [200]. La temperatura de trabajo fue de 750 °C con una tensión de 80 MPa. La norma de referencia utilizada para los ensayos es la UNE-EN-ISO-204: 2009.

El objetivo de los ensayos realizados no es estudiar en profundidad las propiedades a fluencia de estos materiales, sino tener unos parámetros de comparación entre las diferentes rutas tecnológicas y microestructuras. De este modo se realizaron ensayos cortos de hasta 300 horas.

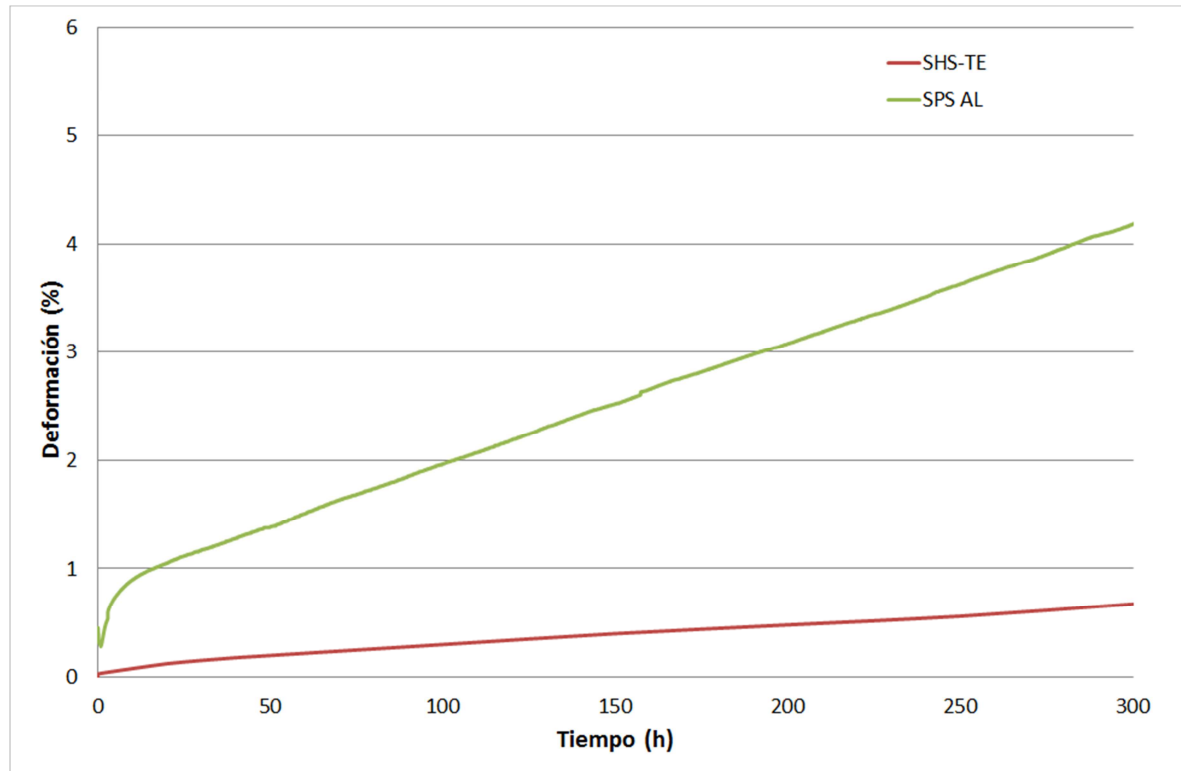
En la *Tabla 22* se presentan los resultados de deformación a 50 y 300 h para las tres tecnologías estudiadas, indicando la microestructura de cada material. También se incluye un requerimiento de diseño de la empresa SNECMA a 50 h, que se puede utilizar como criterio comparativo.

**Tabla 22.** Ensayos de fluencia a 750 °C y 80 Mpa

Técnica	Temperatura (°C)	Tensión (MPa)	Deformación a las 50 horas (%)	Deformación a las 300 horas (%)
SHS-IF (laminar)	750	80	0,19	0,8
SHS- ET (laminar)	750	80	0,14	0,7
SPS-AL (equiáxico)	750	80	1,05	3,7
SPS-AL (laminar)	750	80	-	-
REQUERIMIENTO SNECMA	750	80	1	-

Se puede observar que la deformación es claramente inferior en las muestras obtenidas mediante SHS (IF y ET), tanto a 50 como a 300 horas. Si se comparan los valores con el requerimiento proporcionado por SNECMA, los dos materiales de SHS lo cumplen de forma clara, mientras que el material obtenido mediante SPS y microestructura equiáxica está muy cerca del límite del 1 % a las 50 horas. Desgraciadamente, no se han podido ensayar materiales obtenidos por SPS con microestructura laminar. El estudio de la fluencia de aleaciones laminares obtenidas mediante SPS es una futura línea de investigación muy interesante.

También se presenta en la *Figura 122* una comparativa entre un material obtenido mediante SPS-ET y microestructura totalmente laminar y una muestra obtenida mediante SPS y microestructura equiáxica.

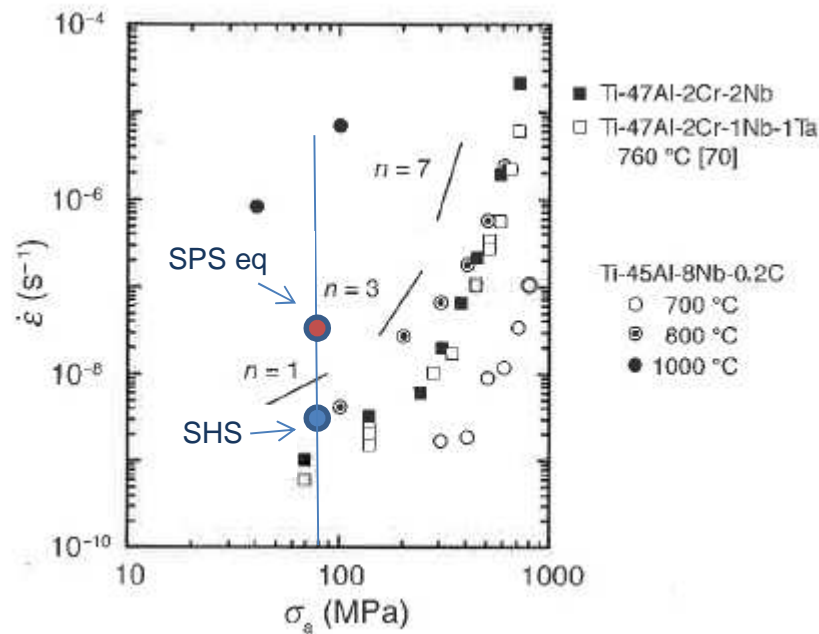


**Figura 122.** Ensayo de fluencia, comparativa entre SHS y SPS (equiáxico)

En ambas curvas se puede observar que tras un primer momento de fluencia acelerada durante las primeras horas (fluencia primaria) se alcanza una velocidad de fluencia constante (velocidad mínima de fluencia). En este caso, esta velocidad de fluencia sería de  $3,4 \cdot 10^{-9}$  /s para la muestra obtenida por SHS-ET y de  $3,1 \cdot 10^{-8}$  /s para la muestra obtenida mediante SPS. También se puede observar que la fluencia primaria es claramente mayor en la muestra de SPS.

La velocidad mínima de fluencia se ha estudiado para un gran número de aleaciones de TiAl y se han obtenido resultados bastante variados [201] dependiendo de la microestructura y composición de las aleaciones. En la Figura 123 se muestra la variación de la velocidad mínima de fluencia en función de la carga aplicada para aleaciones convencionales de TiAl y microestructura laminar a varias temperaturas y tensiones [202]. La mínima velocidad de fluencia se incrementa al aumentar la tensión, ya que para tensiones menores de 300 MPa,  $n$  es parecido a 1 en la ecuación que rige la fluencia estacionaria (ver apartado 2.3.5.2), mientras que

para tensiones superiores a 400 MPa,  $n$  puede llegar a valores superiores a 7, lo que implica un incremento exponencial de la velocidad de deformación. Si se comparan los resultados obtenidos en este trabajo, se puede observar que el material obtenido por SHS presenta valores similares a los obtenidos por métodos convencionales (aleación Ti-47Al-2Cr-2Nb a 750 °C), sin embargo, el resultado de SPS equiáxico es inferior. Hay que resaltar que el comportamiento del SPS equiáxico no debe ser comparable con el de microestructura laminar.



**Figura 123.** Velocidad mínima de fluencia para varias aleaciones de TiAl en función de la tensión aplicada [202]

El comportamiento a fluencia depende de varios factores microestructurales, siendo los más importantes el tamaño de grano, la fracción volumétrica de las fases constituyentes y espaciado interlaminar [203]. Entre estas todas, en las estructuras laminares, la reducción del espacio interlaminar es la más efectiva a la hora de mejorar el comportamiento a fluencia [204, 205, 206]. Este efecto se reduce para tensiones bajas, ya que entran en escena fenómenos de recristalización.

Al igual que se ha observado en este trabajo, se ha establecido que el comportamiento a fluencia de las aleaciones laminares es mejor que el de las microestructuras dúplex o equiáxicas [207], generalmente la velocidad de deformación se reduce un orden de magnitud, cómo ha ocurrido también en este caso. Esto se cree que se debe a que la mínima velocidad de deformación tiende a incrementarse si existen granos gamma en las fronteras de grano. Este efecto se

atribuye a la recrystalización dinámica que ocurre en estos granos que están entre colonias laminares. Este fenómeno se ha estudiado mediante TEM por Rudolf et al estableciendo la presencia de recrystalización dinámica y maclado inducido mecánicamente durante el proceso de fluencia en aleaciones dúplex [208].

También se ha observado que las microestructuras con tamaño de grano muy pequeño suelen presentar peores propiedades de fluencia [209], ya que a los fenómenos convencionales de fluencia, se añade el incremento de deformación por deslizamiento de los límites de grano.

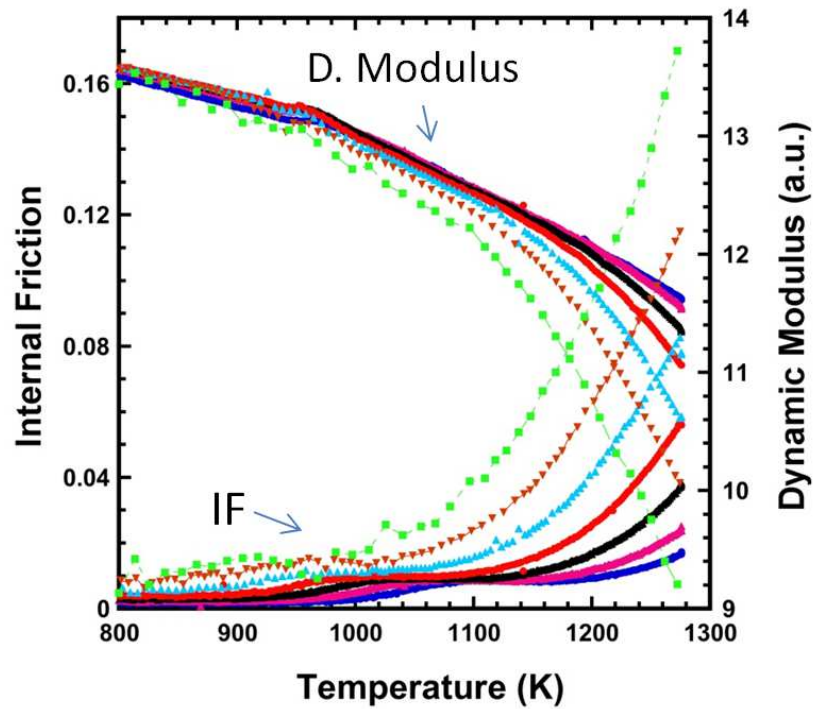


### 3.2.4.2.2 Ensayos de fricción interna

Otro método indicativo del comportamiento a fluencia de los materiales es el análisis de la variación del coeficiente de fricción interna frente a la temperatura (para más información sobre el método de caracterización consultar la sección 2.3.5.2.2).

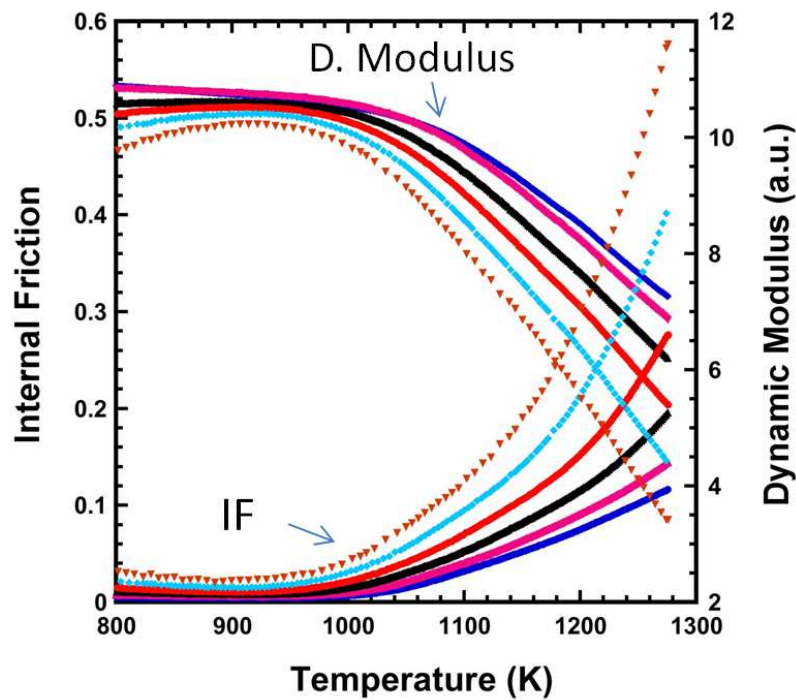
Se ha demostrado que el aumento del coeficiente de fricción interna a altas temperaturas es de naturaleza viscoelástica y está relacionado estrechamente con las propiedades de fluencia [134, 135]. Es decir, a partir del coeficiente de fricción interna del material en función de la temperatura, se puede calcular la entalpía de activación aparente de los procesos de movilidad de defectos que tienen lugar en ese rango de temperatura, siendo un indicativo directo de la velocidad de fluencia de este material. Esto nos permite comparar el comportamiento a fluencia en diferentes materiales. Al igual que en los ensayos de CREEP convencionales, se ha comparado un material totalmente laminar obtenido mediante SHS-ET con un material obtenido por SPS equiáxico y con pequeño tamaño de grano.

En la *Figura 124* se presenta la variación del módulo dinámico y del coeficiente de fricción interna en función de la temperatura para una muestra obtenida mediante SHS-ET con tratamiento térmico y estructura totalmente laminar. Se muestran los datos a varias frecuencias: 3 Hz (línea azul oscuro), 1 Hz (línea rosa), 0,3 Hz (línea negra), 0,1 Hz (línea roja), 0,03 Hz (línea azul claro), 0,01 Hz (línea marrón) y 0,003 Hz (línea verde). Se puede observar una clara disminución del módulo dinámico con la temperatura y también un incremento del coeficiente de fricción interna. A partir de cierta temperatura se produce un aumento exponencial del coeficiente de fricción interna que se denomina HTB (High Temperature Background). Este hecho ocurre a menor temperatura al disminuir la frecuencia.



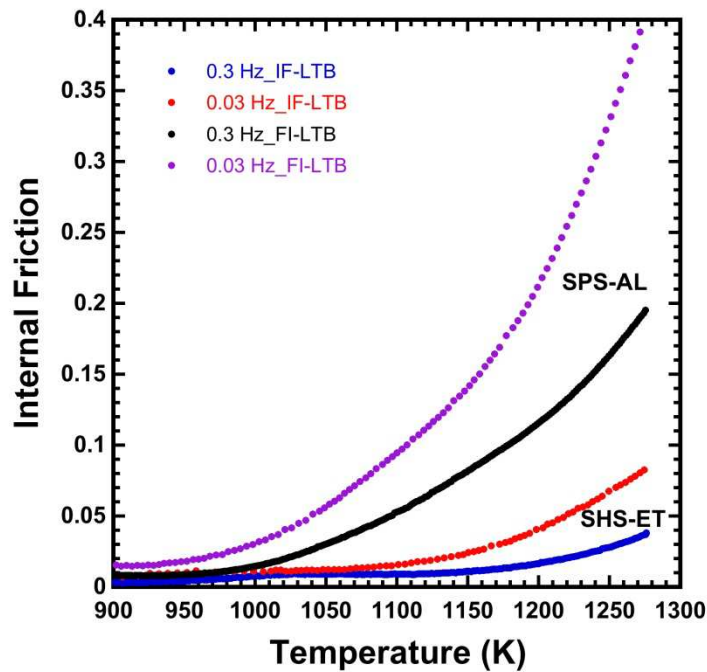
**Figura 124.** Variación el coeficiente de fricción interna y el módulo dinámico frente a la temperatura, material obtenido por SHS-ET con tratamiento térmico, microestructura totalmente laminar

Por otro lado, en la Figura 125 se muestra también la variación del coeficiente de fricción interna y del módulo dinámico en función de la temperatura para un material obtenido mediante SPS con microestructura equiáxica de tamaño fino. Se observan las mismas tendencias que en el material laminar, es decir, una disminución del módulo y un aumento del coeficiente de fricción a diferentes frecuencias: 3 Hz (línea azul oscuro), 1 Hz (línea rosa), 0,3 Hz (línea negra), 0,1 Hz (línea roja), 0,03 Hz (línea azul claro), 0,01 Hz (línea marrón). El HTB también se produce a menor temperatura cuanto menor es la frecuencia.



**Figura 125.** Variación el coeficiente de fricción interna y el módulo dinámico frente a la temperatura, material obtenido por SPS, microestructura equiáxica

La *Figura 126* presenta la variación del coeficiente de fricción interna frente a la temperatura para ambos materiales. Para cada material se muestran dos diferentes frecuencias: 0,3 y 0,03 Hz. La línea azul y la línea roja corresponden al material obtenido por SHS-ET y las líneas negra y violeta al material obtenido mediante SPS. Se puede observar que la aparición del HTB en el material obtenido mediante SPS ocurre a temperatura más baja que en el obtenido mediante SHS-ET. Esto indica la aparición de fenómenos de fluencia menor temperatura, es decir, presenta una mayor velocidad de fluencia a menor temperatura. Esto concuerda con los datos obtenidos mediante el ensayo de CREEP (ver *Figura 122*).



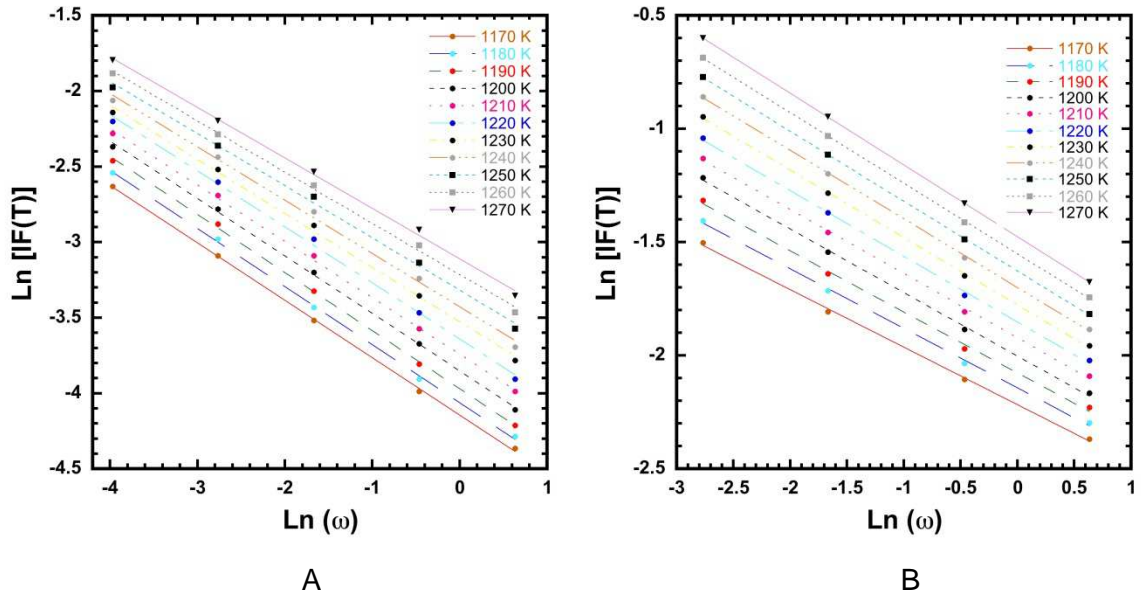
**Figura 126.** Variación el coeficiente de fricción interna y el módulo dinámico frente a la temperatura, material obtenido por SPS, microestructura equiáxica

A partir de los datos de la variación del coeficiente de fricción interna frente a la temperatura también se puede calcular una energía de activación aparente. Esta energía hace referencia al conjunto de mecanismos que ocurren durante el proceso de fluencia y nos puede servir de comparativa entre ambos materiales. El desarrollo teórico para el cálculo se presentó en la sección 2.3.5.2.2.

En dicho proceso es necesario obtener un parámetro  $n$  que hace referencia a la desviación de la viscosidad ideal y se definió en la ecuación 15 [¡Error! Marcador no definido.]:

$$Q^{-1} = \frac{1}{(\omega\tau)^n}$$

En la práctica, para obtener el valor de  $n$ , se puede representar el logaritmo neperiano de la fricción interna frente al logaritmo neperiano de la frecuencia angular a varias temperaturas. El coeficiente  $n$  se obtiene a partir de la pendiente de cada recta.

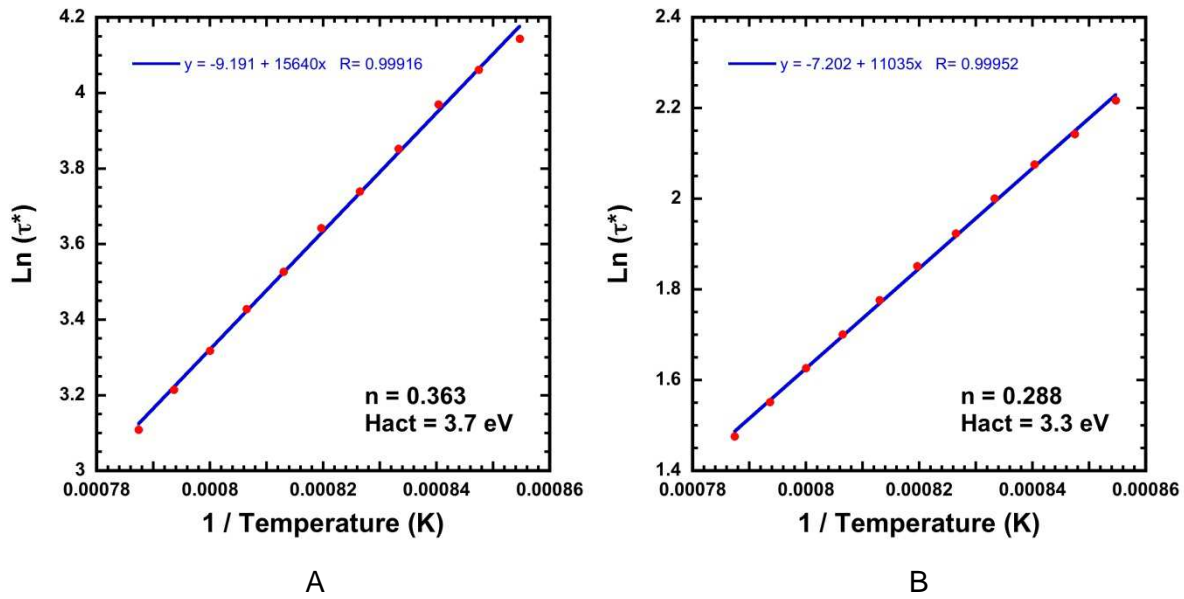


**Figura 127.** Variación del  $\text{Ln}(IF)$  frente a  $\text{Ln}(\omega)$ , Material obtenido por: A) SHS-ET microestructura totalmente laminar, B) SPS microestructura equiaxica

Una vez obtenido este coeficiente  $n$ , la energía de activación se obtiene a partir de la definición del tiempo de relajación aparente:

$$\tau^* = \tau^n = \tau_0^n \cdot \exp\left(\frac{n \cdot H_{\text{act}}}{k_B \cdot T}\right)$$

Representando el logaritmo neperiano del tiempo de relajación aparente frente a la inversa de la temperatura se puede calcular la entalpía de activación. Dicha entalpía se obtiene en función de  $n$  y la constante de Boltzmann.



**Figura 128.** Cálculo de la energía de activación aparente, material obtenido por: A) SHS-ET microestructura totalmente laminar, B) SPS microestructura equiáxica

Se puede observar que la energía de activación aparente es mayor en el caso del material obtenido mediante SHS-ET (3,7 frente a 3,3 eV). Esto implica que es necesario aplicar más energía para la fluencia del material. Esto es coherente con los resultados de la variación del coeficiente de fricción interna con la temperatura (ver *Figura 126*).

Weller et al [135] estudió la entalpía de activación mediante fricción interna para aleaciones de TiAl con varias microestructuras y los resultados son similares a los obtenidos en esta tesis. Para microestructuras laminares, en dicho trabajo se obtuvieron energías de activación entre 3,6-4 eV. El valor obtenido en este trabajo para microestructuras laminares está dentro de ese rango (3,7 eV para SHS-ET).

En resumen, tal y como se había observado en los ensayos convencionales de CREEP, el material obtenido mediante SPS con microestructura equiáxica muestra fluencia a menor temperatura que el material obtenido mediante SHS-ET con microestructura laminar, aunque ya se ha indicado que son materiales muy diferentes desde el punto de vista microestructural.

# **CAPÍTULO 4**

## **CONCLUSIONES**





## **4.- CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES**

---

En este trabajo se ha estudiado la síntesis y caracterización de aleaciones basadas en  $\gamma$ -TiAl mediante tres métodos pulvimetalúrgicos no convencionales:

- SHS mediante ignición forzada (SHS-IF)
- SHS mediante explosión térmica (SHS-ET)
- SPS

En los tres casos, ha sido posible desarrollar una ruta tecnológica de fabricación reproducible. Es decir, manteniendo las condiciones de fabricación, no existe una variabilidad significativa en los resultados obtenidos. Además, se ha estudiado la influencia de los principales parámetros de los procesos sobre la densidad y microestructura de los materiales obtenidos.

Por las tres rutas tecnológicas ha sido posible obtener productos densos (menos del 1 % de porosidad). En este aspecto, hay que indicar que para reducir la porosidad residual en el proceso de SHS-ET fue necesario aplicar un prensado isostático en caliente. En el proceso de SPS se han obtenido valores adecuados de densidad con los polvos pre-aleados. Con polvos elementales existe cierta porosidad residual y habría sido necesario utilizar HIP.

En cuanto a la microestructura, en los procesos de SHS (tanto IF como ET), tras la síntesis, no se obtiene una microestructura estable. Se pueden observar productos intermedios así como niobio sin reaccionar. Parece que la reacción comienza con la fusión del aluminio, que rodea las partículas de titanio, formando diferentes compuestos. Realizando un tratamiento térmico por encima de la temperatura de transición  $\alpha$  se consiguió obtener microestructura totalmente laminar con un tamaño de grano de unas 200-300 micras. Las fases cristalográficas presentes fueron  $\gamma$ -TiAl como principal y  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al como secundaria.

El proceso de SPS se ha estudiado tanto para polvos elementales como para polvos pre-aleados. Con polvos elementales, la microestructura obtenida en función de la temperatura es similar a la obtenida mediante SHS-ET, aunque los tiempos de procesado son mucho más cortos. Con los polvos pre-aleados es posible obtener diferentes microestructuras estables en función de la temperatura. Hasta 1190 °C la microestructura es equiáxica, con granos  $\gamma$ -TiAl y  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al de muy pequeño tamaño (menor de 10 micras). A partir de 1200 °C se han obtenido microestructuras laminares con un tamaño de grano de unas 150 micras, pero con un espaciado

interlaminar muy pequeño. Entre 1190 y 1200°C aparece una microestructura mixta. Recordar que las temperaturas que se indican son temperaturas de control del equipo, no la temperatura real dentro del material.

El análisis químico muestra que no existen concentraciones significativas de contaminantes como el carbono o el nitrógeno. Esto demuestra que la reacción del material con el grafito de los moldes únicamente es superficial y se elimina mediante el lijado de las muestras. Las concentraciones de Cr, Nb y Al son cercanas a los valores teóricos. Los resultados obtenidos para estos elementos partiendo de polvos elementares son similares a los obtenidos con los polvos pre-aleados. La principal diferencia radica en el contenido de oxígeno. En los polvos pre-aleados este contenido es bajo, menor de 800 ppm, pero en los materiales obtenidos a partir de polvo elemental es de unas 3000-3500 ppm, valores cercanos al contenido de oxígeno de la mezcla inicial de polvos.

Las propiedades mecánicas que se han comparado han sido la tracción y la fluencia. En cuanto a la tracción, en los procesos de SHS se ha obtenido una resistencia similar a los valores consultados en bibliografía para microestructuras laminares con un tamaño de grano similar. Sin embargo, la ductilidad es inferior. Este efecto probablemente se deba al alto contenido de oxígeno del material. Las fracturas son frágiles (principalmente translaminares), típicas en este tipo de aleaciones. Las propiedades de los materiales obtenidos mediante SPS dependen en gran medida de la microestructura. El material obtenido mediante SPS con microestructura equiáxica presenta valores de ductilidad a temperatura ambiente muy interesantes (superiores al 1,5 %) y además presenta una gran plasticidad a alta temperatura. El material con microestructura laminar presenta mejores resultados que el material obtenido mediante SHS tanto en resistencia a tracción como en ductilidad, principalmente debido al menor espaciado interlaminar y menor contenido de oxígeno.

Las propiedades de fluencia para las aleaciones obtenidas mediante SHS son muy interesantes. Presentando valores similares a aleaciones laminares obtenidas mediante métodos convencionales. Para el material equiáxico por SPS se han obtenido valores inferiores (mayor velocidad de deformación analizada tanto por ensayo convencional de CREEP como por análisis de la fricción interna) aunque también cumpliría los requerimientos que se han tenido en cuenta (especificaciones de SNECMA para 50 h).

De forma general, se puede indicar que en este trabajo se han desarrollado varias rutas que pueden tener ciertas ventajas sobre los métodos convencionales de pulvimetalurgia. En los procesos pulvimetalúrgicos convencionales de obtención de aleaciones de TiAl, generalmente se utilizan polvos pre-aleados (normalmente atomizados) y la sinterización se realiza mediante prensado isostático en caliente.

En los procesos de SHS, como materia prima se utilizan polvos elementales, lo que implica una ventaja de coste importante frente a los polvos prealeados. Además, en el caso del SHS-IF, el equipamiento utilizado es relativamente sencillo comparado con el prensado isostático en caliente. En el proceso de SHS-ET se ha perdido esa ventaja, ya que se ha recurrido al HIP para reducir la porosidad residual. Las propiedades obtenidas con estos procesos presentan valores de fluencia y resistencia a tracción similares a los obtenidos por métodos convencionales. Sin embargo, la ductilidad a temperatura ambiente es reducida. Algunos aspectos que se podrían estudiar para mejorar estos resultados serían los siguientes:

- La utilización de polvos con menor contenido de oxígeno podría mejorar las propiedades mecánicas. El problema de esta vía es que el precio de los polvos de titanio con un contenido muy bajo de oxígeno es elevado, de esta forma se perdería la ventaja de precio que supone el uso de polvos elementales. Existiría la alternativa de utilizar titanio obtenido a partir de  $\text{TiH}_2$  (suele ser muy puro), aunque habría que estudiar el efecto de la deshidruración del material o la posible interacción del hidrógeno con el proceso de combustión.
- También se podrían utilizar materiales previamente pre-aleados (por ejemplo por aleación mecánica), con el objetivo de facilitar la difusión de elementos como el niobio. Esto facilitaría los procesos térmicos de difusión e incluso se podría reducir la porosidad residual que se forma en el proceso de SHS-ET, ya que una diferencia composicional menor reduciría la porosidad Kirkendall. La principal desventaja sería la aparición de inclusiones provenientes del proceso de molienda.

Por su parte, la principal ventaja del SPS es la rapidez de preparación de las muestras. Se puede realizar un ciclo completo en menos de 30 min, lo que supone una reducción de tiempo importantísima frente a los procesos convencionales de HIP (ciclos de varias horas). Además, con polvos pre-aleados se han obtenido microestructuras estables y con valores de porosidad muy reducida. Con polvos elementales se podría trabajar en las mismas alternativas propuestas para el proceso de SHS.

Además, otro aspecto importante de este trabajo ha sido el escalado del proceso de SPS, para obtener piezas con dimensiones de posibles aplicaciones reales. Hay que destacar que se han obtenido materiales con una microestructura homogénea, lo que suponen un aspecto fundamental a la hora de escalar un proceso como el SPS.

Una ventaja de los métodos pulvimetalúrgicos en general, y que también afecta a estas tecnologías es que se pueden obtener materiales con formas similares a la aplicación final (“near net shape”). Como prueba de concepto, se han obtenido piezas con formas similares a una aplicación real (pequeño álabe de turbina) y se han mecanizado por electroerosión para obtener la curvatura deseada (*Figura 129*). La fabricación de estos demostradores supone un paso más desde las muestras de laboratorio hacia la aplicación real.



**Figura 129.** Álabes de turbina fabricados con material obtenido en este trabajo

En conclusión, en este trabajo se han sentado las bases para el desarrollo de tres rutas tecnológicas que podrían ser una alternativa a los métodos pulvimetalúrgicos convencionales. Algunas de ellas, en particular el SHS-IF y el SPS, pueden presentar ventajas interesantes en cuanto a tiempo de procesamiento o coste de fabricación.

# **ANEXOS**



## 5.- ANEXOS

### 5.1.- ANEXO1: OPTIMIZACIÓN CICLOS HIP, SHS-ET

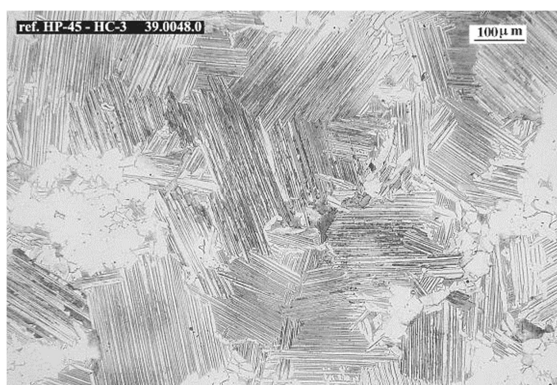
Se decidió optimizar los tratamientos de HIP para intentar reducir el tamaño de grano en las muestras obtenidas mediante SHS-ET. Se decidió estudiar el efecto de la temperatura máxima del ciclo y el tiempo de mantenimiento a temperatura máxima sobre el tamaño de grano. Para ello se realizaron los ensayos de la *Tabla 23*:

**Tabla 23.** Ciclos para optimizar la RUTA 4

Ciclo	Density (g/cm <sup>3</sup> )
RUTA 4A: 1360°C y 1 h	3,97 (98,5%)
RUTA 4B: 1360 °C y 2 h	3,98 (98,8%)
RUTA 4C: 1375°C y 1 h	3,97 (98,6 %)
RUTA 4D: 1375°C y 2 h	3,99 (99,0 %)

La mayor densificación se obtiene a mayor temperatura y tiempo de mantenimiento. Parece que incrementar el tiempo de mantenimiento es más efectivo que aumentar la temperatura para reducir la porosidad.

En cuanto a la microestructura (*Figura 130*), las imágenes del microscopio óptico muestran que los ciclos llevados a cabo a 1360 °C no son totalmente laminares, mostrando algunos granos equiáxicos, mientras que los llevados a cabo a 1375 °C si son totalmente laminares. Este resultado era esperable, ya que la temperatura de transición alfa teórica era de 1364 °C.

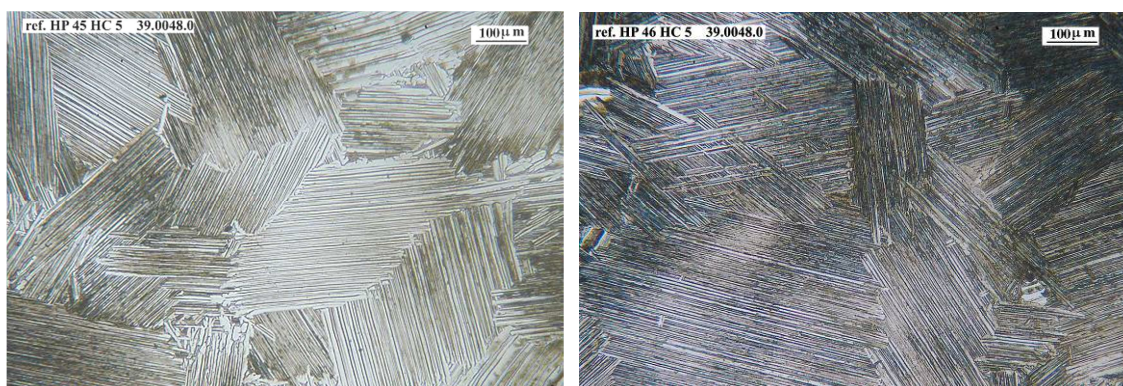


A)



B)



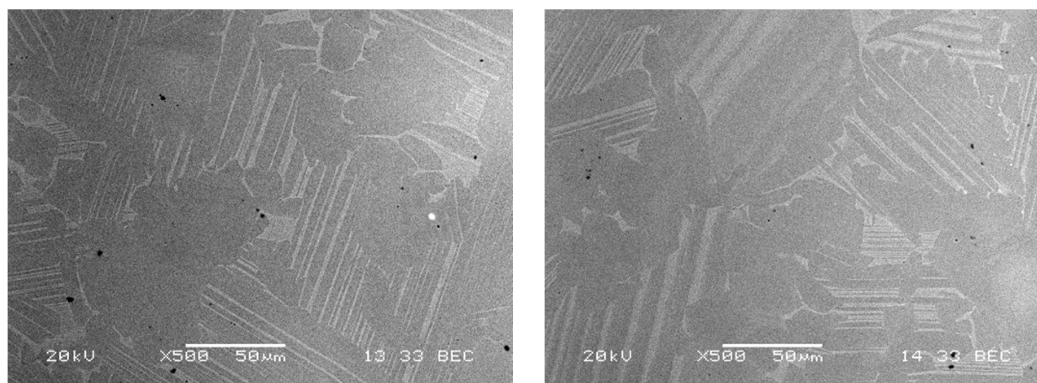


C)

D)

**Figura 130.** Optimización TT en SHS-ET, microscopio óptico.: A) Ruta 4A: 1360°C, 1h B) Ruta 4B: 1360°C, 2h C) Ruta 4C: 1375°C, 1h D) Ruta 4D: 1375°C, 2h

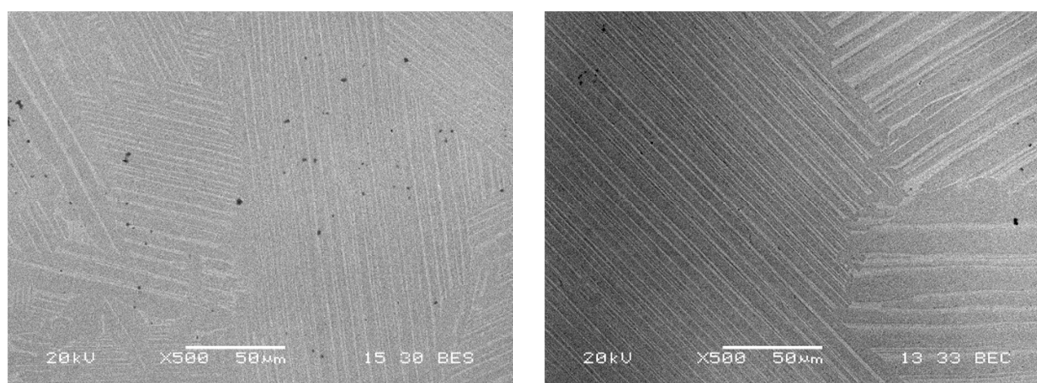
Las imágenes del microscopio electrónico de barrido (*Figura 131*) también muestran la microestructuras casi laminares en las muestras de 1360 °C y las totalmente laminares en las de 1375°C. Además, el análisis por EDX mostró que la composición de los granos equiaxiales era 50 % at de Ti y Al, lo que se corresponde con la fase  $\gamma$ -TiAl. Los granos laminares están compuestos de  $\gamma/\alpha_2$ . Tampoco se observan partículas de niobio y cromo.



A)

B)



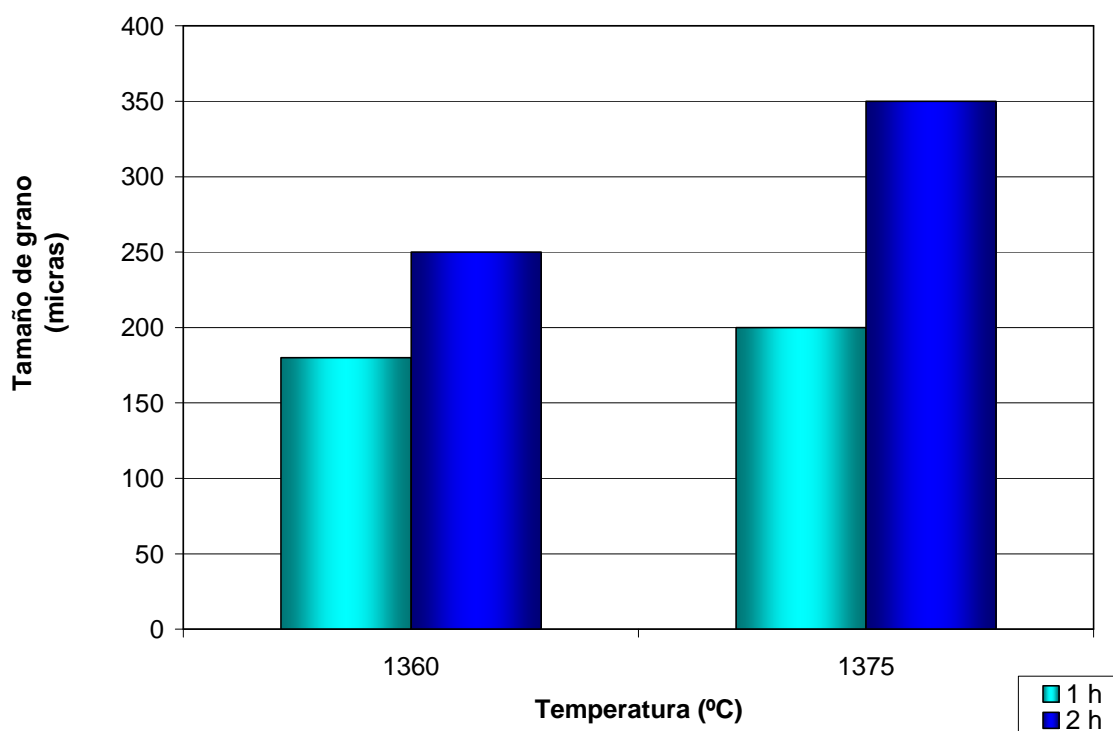


C)

D)

**Figura 131.** Optimización TT en SHS-ET, MEB: barra de escala 500  $\mu\text{m}$ : A) Ruta 4A: 1360°C, 1h B) Ruta 4B: 1360°C, 2h  
C) Ruta 4C: 1375°C, 1h D) Ruta 4D: 1375°C, 2h

En la *Figura 132* se puede observar el efecto de los parámetros del HIP sobre el tamaño de grano. Tanto el incremento de temperatura como el de tiempo de mantenimiento producen un aumento del tamaño de grano. Se puede observar que a mayor temperatura, el efecto de crecimiento de grano producido por el tiempo de mantenimiento es más acusado. A 1360 °C el crecimiento de grano entre una y dos horas de tratamiento es muy pequeño, mientras que para 1375 el incremento es bastante mayor.



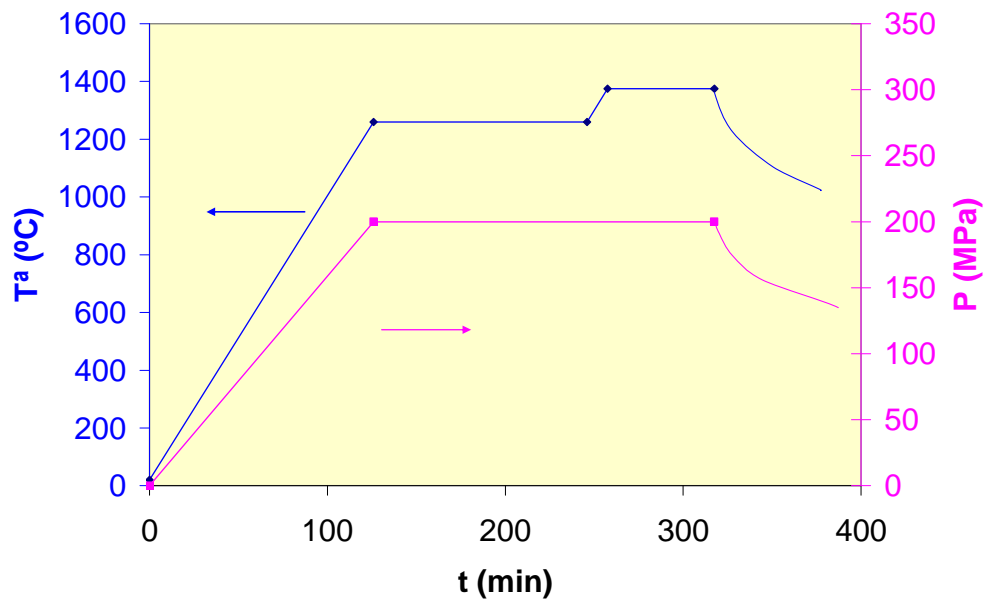
**Figura 132.** Efecto de los parámetros del HIP en el tamaño de grano, SHS-TE

De acuerdo con los resultados obtenidos en estos ciclos, se puede concluir que:

- Como era de esperar, para obtener un material totalmente laminar es necesario superar la temperatura de transición alfa. La temperatura controla el proceso de transformación.
- Para reducir la porosidad es más efectivo incrementar el tiempo de mantenimiento que aumentar la temperatura (en los rangos estudiados en este caso). Es necesario un mínimo de 2 h para reducir la porosidad.
- Tiempos de mantenimiento largos producen un aumento importante del tamaño de grano, sobre todo a altas temperaturas.

De este modo, es necesario un tiempo de mantenimiento largo para reducir la porosidad, pero este mantenimiento no puede producirse a alta temperatura, para no aumentar el tamaño de grano. Por lo tanto, fue necesario realizar un tratamiento en dos etapas (ver *Figura 133*):

- ETAPA 1: Mantenimiento a baja temperatura para conseguir la densificación adecuada (2 h a 1260 °C).
- ETAPA 2: Periodo por encima de la temperatura de transición para obtener estructura totalmente laminar.



**Figura 133.** Ciclo HIP en dos etapas. SHS-ET

La densidad obtenida con este ciclo fue del 99,1 % del valor teórico. En cuanto la microestructura, en la *Figura 68* se puede observar que es totalmente laminar, con un tamaño de grano medio entre las 200-300 micras.



**Figura 134.** Ruta optimizada, microscopio óptico: Ruta 4E: 1260°C, 2h +1375°C, 1h

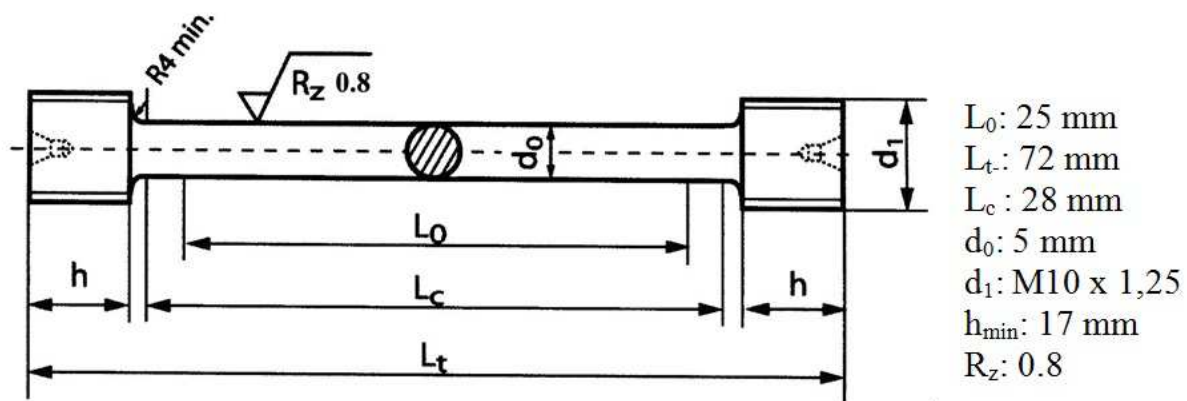
Este ciclo doble cumple con los dos objetivos propuestos, reducir la porosidad por debajo del 1 % y obtener microestructura totalmente laminar.

## 5.2.- ANEXO 2: ENSAYOS MECÁNICOS:

### 5.2.1 GEOMETRÍA PROBETAS DE ENSAYO

#### 5.2.1.1 TRACCIÓN

Las dimensiones de las probetas de tracción se definieron en función de la norma UNE-EN-10002-1:2001. Se seleccionó la probeta de menor tamaño que permite dicha norma. En la *Figura 135* se presenta un gráfico con las dimensiones de las probetas.



**Figura 135.** Plano probeta tracción

A partir de probetas de forma rectangular, se obtuvieron cilindros mediante electroerosión y posteriormente se realizó un torneado para obtener la probeta final (ver *Figura 136* y *Figura 137*).



**Figura 136.** Probeta rectangular mecanizada mediante EDM



**Figura 137.** Probetas de tracción torneadas a partir de cilindros

Para algunos materiales obtenidos mediante SPS también se mecanizaron probetas de tamaño inferior a la norma (“subsize”). Para dichas probetas se mantuvieron las proporciones de la norma citada anteriormente aunque con un tamaño inferior.

Para minimizar el efecto del tamaño de muestra, se realizaron pruebas preliminares con probetas cilíndricas y con probetas planas tipo hueso. Debido a la dificultad en la mecanización de las probetas cilíndricas, para los ensayos finales se decidió utilizar probetas tipo hueso. Se probaron varias configuraciones hasta obtener ensayos repetitivos y que presentasen la fractura por la zona de medida. La ductilidad se midió mediante galgas extensiométricas.



**Figura 138.** Probetas tracción “subsize” A) Probeta cilíndrica comparada a una probeta convencional, B )  
Probetas tipo hueso





**Figura 140.** Probeta fluencia SHS

### 5.2.2 RESULTADOS TRACCIÓN

En la siguiente tabla se recogen los resultados de los ensayos individuales de tracción realizados, así como los valores medios. Para cada condición se realizaron tres ensayos.

**Tabla 24.** Resultados de los ensayos de tracción

Técnica		Temperatura (°C)	E (GPa)	Límite elástico (MPa)	Tension fractura (MPa)	Elongación (%)
SHS-IF	Totalmente laminar	T. A.	168	-	390	<0,2
		T. A.	168	-	493	<0,2
		T. A.	169	-	469	<0,2
		T. A. Media	168	-	451	<0,2
		600	144	-	462	<0,2
		600	149	-	437	<0,2
		600	147	-	450	<0,2
		600 Media	147	-	450	<0,2
		750	133	408	432	0,23
		750	-	447	469	0,34
		750	135	423	450	0,27
		750 Media	134	432	451	0,32

<b>SHS-ET</b>	Totalmente laminar	T. A.	168	-	370	<0,2
		T. A.	166	-	348	<0,2
		T. A.	160	-	400	<0,2
		T. A. Media	168		371	<0,2
		600	154	-	380	0,14
		600	158	408	431	0,3
		600	156	-	406	0,23
		600 Media	156		406	0,22
		750	133	395	443	0,83
		750	129	400	404	0,17
		750	132	399	435	0,38
		750 Media	133	365	428	0,46
<b>SPS polvo aleado</b>	Equiáxica	T. A.	166	485	570	1,40
		T. A.	170	490	590	1,87
		T. A.	-	495	595	1,65
		T. A. Media	166	490-	585	1,64
		750	-	420	478	31,5
		750	-	419	479	39,0
		750	135	422	486	46,8
		750 Media	135	420	480	39,1
<b>SPS polvo aleado</b>	Totalmente laminar	T. A.	167		546	0,5
		T. A.			489	0,7
		T. A.	167		490	0,5
		T. A. Media	167		508	0,6



### 5.2.3 RESULTADOS FLUENCIA

En la siguiente tabla se recogen los ensayos de fluencia realizados, se presenta la deformación a 50 y 300 h. No son ensayos a rotura del material.

**Tabla 25.** Resultados de los ensayos de fluencia

Técnica	Temperatura (°C)	Tensión (MPa)	Deformación a las 50 horas (%)	Deformación a las 300 horas (%)
SHS-IF (laminar)	750	80	0,20	-
	750	80	0,19	0,7
	750	80	0,18	0,8
	750	80	0,19	0,8
SHS- ET (laminar)	750	80	0,20	-
	750	80	0,12	0,6
	750	80	0,10	0,7
	750	80	0,14	0,7
SPS-AL (equiáxico)	750	80	1,04	3,6
	750	80	0,85	3,1
	750	80	1,30	4,1
	750	80	1,05	3,7

### 5.3.- **ANEXO 3: PUBLICACIONES REALIZADAS EN EL MARCO DE ESTA TESIS**

A continuación se recogen los artículos publicados en el marco de este trabajo en varias revistas científicas:

- **Lagos MA**, Agote I, SPS synthesis and consolidation of TiAl alloys from elemental powders: Microstructure evolution, *Intermetallics* 36 (2013), pp: 51-56.
- **Lagos MA**, and Agote, I, Synthesis and densification of TiAl alloys by Spark Plasma Sintering in Euro PM2011, Barcelona, 2011, 153-158.
- **Lagos MA**, Agote I, Gutiérrez M, Sargsyan A, Pambaguian L, Synthesis of  $\gamma$ -TiAl by Thermal Explosion + Compaction Route: Effect of Process Parameters and Post Combustion Treatment on Product Microstructure, *International Journal of SHS*, 2010, Vol. 19, No. 1, pp. 23–27.
- I. Agote, J.Coletto, M.Gutiérrez, A. Sargsyan, M. Garcia de Cortazar, **M. A. Lagos**, V. Kvanin, N. Balikhina, S. Vadchenko, I. Borovinskaya, A. Sytshev, L. Pambaguian, “Production of Gamma TiAl based Alloy by Combustion Synthesis + Compaction Route, Characterisation and Application”, *Kovove Mater*, 2008, vol 46, pp: 87–95.
- I. Agote, J. Coletto, M. Gutiérrez, A.Sargsyan, M. García de Cortazar, **M.A. Lagos**, V.L. Kvanin, N.T. Balikhina, S.G. Vadchenko, I.P. Borovinskaya, A.E. Sytshev, and L. Pambaguian “Microstructure and mechanical properties of gamma tial based alloys produced by combustion synthesis + compaction route”, *Intermetallics*, 2008, vol 16, pp. 1310-1316.

Además, se han realizado presentaciones orales en los siguientes congresos:

- GAT 2013 (International workshop on titanium aluminides)
- GAT 2011 (International workshop on titanium aluminides)
- International symposium on SHS 2011 (Atenas, Grecia)
- International symposium on SHS 2009 (Armenia)
- International symposium on SHS (Dijon, Francia)

# REFERENCIAS



## 6.- REFERENCIAS.-

---

- 1 Leyens, C. and Peters, M., Titanium and Titanium Alloys, Wiley–VCH, 2003. pp: 89-146.
- 2 Appel F, Oehring M, Wagner R, Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys, *Intermetallics* 2000, vol 8, no. 9-11, pp: 1283-1312.
- 3 Wu X, Review of alloy and process development of TiAl alloys, *Intermetallics*, 2006, vol 14, no. 10-11, pp: 1114-1122.
- 4 R. Gerling, F.P. Schimansky, A. Stark, A. bartels, H. Kestler, L. Cha, C. Scheu, H. Clemens. Microstructure and mechanical properties of Ti 45Al 5Nb + (0–0.5C) sheets, *Intermetallics*, 2008, vol 16, pp: 689- 697.
- 5 Y. Mizuhara, N. Masahashi, The phase-stability of gamma-titanium aluminides with the beta-phase, *Scripta Metall.Mater*, 1992, vol 29, pp: 1079-1085.
- 6 Clemens H, Wallgram W, Kremmer S, Güther V, Otto A, Bartels A. Design of novel b-solidifying TiAl alloys with adjustable b/B2-phase fraction and excellent hot-workability. *Adv Eng Mater* 2008;10.
- 7 Hu D, Effect of boron addition on tensile ductility in lamellar TiAl alloys, *Intermetallics* 2002, vol 10, no. 9, pp: 851-858.
- 8 Appel F, Pau J, Oehring M, Gamma Titanium aluminide alloys, Wiley-VCH, 2011, pp: 33-64.
- 9 R, Gerling, H Clemens and F.P. Schimansky, Powder metallurgical Processing of Intermetallic Gamma Titanium Aluminides, *Adv Eng Mat* 2004, vol 6, no 1-2, pp: 23-38.
- 10 Hu D, Godfrey AB, Loretto MH, Thermal stability of a fully lamellar Ti-48Al2Cr-2Nb-1B alloy, *Intermetallics*, 1998, vol 6, pp: 413-417.
- 11 Cao G, Fu L, Lin J, Zhang Y, Chen C, The relationships of microstructure and properties of a fully lamellar TiAl alloy, *Intermetallics* 2000, vol 8, pp: 647-653.
- 12 Zghal S, Thomas M, Naka S, Finel A, Couret A, Phase transformations in TiAl based alloys, *Acta Materialia*, 2005, vol 53, pp: 2653–2664.
- 13 Liu CT, Maziasz PJ, Microstructural control and mechanical properties of dual-phase TiAl alloys, *Intermetallics*, 1998, vol 6, pp: 651-661.
- 14 Fischer FD, Waitz T, Scheu Ch, Chad L, Dehm G, Antretter A and Clemens H, Study of nanometer-scaled lamellar microstructure in a Ti–45Al–7.5Nb alloy – Experiments and modelling, *Intermetallics*, 2009, pp: 1–9.
- 15 Kim Y. W. “Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminides” *JOM*, 1989, vol 41, 7, pp: 24 –30.
- 16 Kim Y. W. “Ordered intermetallic alloys, Part III Gamma Titanium Aluminides” *JOM*, 1994, vol 46, 7, pp: 30 –39.
- 17 Erauzkin E, Irisarri A. M. “Efecto de la velocidad de deformación y de la temperatura sobre el comportamiento a tracción de una aleación intermetálica Ti-Al” *Anales de Mecánica de la Fractura*, 2002 Vol. 19, pp: 67–72.

- 
- 18 Wu X, "Review of alloy and process development of TiAl alloys", *Intermetallics* 2006, vol 14, pp: 1114-1122.
- 19 G.E. Fuchs, *Gamma Titanium Aluminides TMS*, 1995, pp: 563-570.
- 20 X Wu et al. *Materials Science Forum*, 2004, vol. 449-452, pp 25-30.
- 21 H. Clemens et al, 'Intermetallic Gamma Titanium Aluminides – Potential Candidates for Spacecraft Structures' *Proceedings of Conference on Spacecraft Structures, Materials & Mechanical Testing*, Noordwijk (NL), ESA, (June 1996), p1297-1304.
- 22 Y. Hotta, Y. Kaneno, T. Takasugi and T. Tetsui, *High Temperature Environmental Embrittlement of Thermomechanically Processed TiAl-Based Intermetallic Alloys*, *Metallurgical and Materials Transactions*, 2006, vol 37, pp: 361-369.
- 23 Semiatin SL, Seetharaman V, Jain VK, *Microstructure development during conventional and isothermal hot-forging of a near-gamma titanium aluminide*, *Metal. Mater. Trans. A Physical metallurgy*, 1994, vol 25, no. 12, pp: 2753-2768.
- 24 Clemens H, Schretter P, Kock W, Kneringer G, *Rolling of intermetallic gamma-titanaluminide based alloys*, *Metall*, 1993, vol 47, no. 6, pp: 547-550.
- 25 LeHolm, R; Clemens, H; Kestler, H, *Powder metallurgy (PM) gamma-based titanium aluminide structures for use in various high temperature aerospace applications*, *Gamma Titanium Aluminides 1999*, 2nd International Symposium on Gamma Titanium Aluminides held in Conjunction with the TMS 1999 Annual Meeting, SAN DIEGO, CA, MAR 01-04, pp: 25-33.
- 26 Wu X, *Review of alloy and process development of TiAl alloys*, *Intermetallics*, 2004, vol 14, no. 10-11, pp: 1114-1122.
- 27 Semiatin SL, *Wrought processing of ingot-metallurgy Gamma Titanium Aluminide alloys*, *Gamma Titanium Aluminides*, Symposium on Gamma Titanium Aluminides, at the TMS 95 Annual Meeting LAS VEGAS, NV, FEB 13-16, 1995, pp: 509-524.
- 28 Botten R, Wu X, Hu D, Loretto MH, *The significance of acoustic emission during stressing of TiAl-based alloys. Part 1: Detection of cracking during loading up in tension*, *Acta Mater* 2001, vol 49, no. 10, pp: 1687-1691.
- 29 Hu D, *Effect of boron addition on tensile ductility in lamellar TiAl alloys*, *Intermetallics*, 2002, vol 10, no. 9, pp: 851-858.
- 30 Hu D, Wu X, Loretto MH, *Advances in optimisation of mechanical properties in cast TiAl alloys*, *Intermetallics*, 2005, vol 13, no. 9, pp: 914-919.
- 31 Liu K, Ma YC, Gao M, Rao GBa, Li YY, Wei KK, Wu X, Loretto MH, *Single step centrifugal casting TiAl automotive valves*, *Intermetallics*, 2005, vol 13, pp: 925-928.
- 32 Jarvis DJ, Voss D, *IMPRESS Integrated Project – An overview paper*, *Mat Sci and Eng* 2005, vol 413-414, pp: 583-591.
- 33 Lamirand M, Bonnetien JL, Ferrière G, Guérin S and Chevalier JP, *Relative effects of chromium and niobium on microstructure and mechanical properties as a function of oxygen content in TiAl alloys*, *Scripta Mater* 2007, vol 56, no. 5, pp 325-328.
- 34 Forouzanmehr N, Karimzadeh F, Enayati MH, *Study on solid-state reactions of nanocrystalline TiAl synthesized by mechanical alloying*, *J Alloys and Comp*, 2009, vol 471, Issue:1-2, pp: 93-97.

- 
- 35 Kumaran S, Sasikumar T, Arockiakumar R, Srinivasa T Rao, Nanostructured titanium aluminides prepared by mechanical alloying and subsequent thermal treatment, *Powder Technology*, 2008, vol: 185, pp: 124–130
- 36 Wegmann G, Gerling R, Schimansky FP, Clemens H, Bartels A, High-temperature mechanical properties of hot isostatically pressed and forged gamma titanium aluminide alloy powder, *Intermetallics*, 2002, vol 10, pp: 511–517.
- 37 Gerling R, Bartels A, Clemens H, Kestler H, Schimansky FP, Structural characterization and tensile properties of a high niobium containing gamma TiAl sheet obtained by powder metallurgical processing, *Intermetallics*, 2004, vol 12, pp: 275–280.
- 38 Zhao L, Beddoes J, Morphy D, Wallace W, Microstructure and mechanical properties of a PM TiAl-W alloy processed by hot isostatic pressing, *Mat Sci and Eng A*, 1993, vol 192-193, pp: 957-964.
- 39 Rahaman MN, Dutton RE, Semiatin SL, Fabrication of dense thin sheets of g-TiAl by hot isostatic pressing of tape-cast monotapes, *Mat Sci and Eng A*, 2003, vol 360, pp: 169-175
- 40 Shagieva MR, Senkovb ON, Salishcheva GA, Froes FH, High temperature mechanical properties of a submicrocrystalline Ti–47Al–3Cr alloy produced by mechanical alloying and hot isostatic pressing, *J Alloys and Comp*, 2000, vol 313, pp: 201–208.
- 41 Yu HB, Zhang DL, Chen YY, Cao P, Gabbitas B, Synthesis of an ultrafine grained TiAl based alloy by subzero temperature milling and HIP, its microstructure and mechanical properties, *J alloys and Comp*, 2009, vol 474, Issue 1-2, pp: 105-107.
- 42 Hsiung LM, Nieh TG, Microstructures and properties of powder metallurgy TiAl alloys, *Mat Sci and Eng*, 2004, vol A364, pp: 1-10.
- 43 Berteaux O, Jouiad M, Thomas M, Hénaff G, Microstructure low cycle fatigue behaviour relationships in a PM g-TiAl alloy, *Intermetallics* 2006, vol 14, pp: 1130-1135.
- 44 Yolton CF, Habel U, Kim YW, Processing, microstructure and mechanical properties of PM gamma titanium aluminides, *Symposium on Gamma Titanium Aluminides San Diego*, 2004, published *Gamma Titanium Aluminides 2003*, pp: 297-304.
- 45 Rawers, J.C. and Wrzesinski, W.R., Reaction-Sintered Hot-Pressed TiAl, *J. Mater. Sci.*, 1992, vol. 27, no. 11, pp. 2877–2886.
- 46 Wang Y, Lin J, He Y, Wang Y, and Chen G, Densification behavior of high Nb containing TiAl alloys through reactive hot pressing, *J of Univ of Science and Technology Beijing*, 2007, vol 14, n° 3, pp 251-255.
- 47 Lee TK, Mosunov EI, Hwang SK, Consolidation of a gamma TiAl–Mn–Mo alloy by elemental powder metallurgy. *Mat Sci and Eng* 1997, vol A239–240, pp: 540–545.
- 48 Wang Y, Lin J, He Y, Wang YL', Lin Z, Chen G, Reaction mechanism in high Nb containing TiAl alloy by elemental powder metallurgy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2006, vol 16, pp: 853-857.
- 49 Taguchi K, Ayada M, Ishihara KN, Shingu PH, Near-net shape processing of TiAl intermetallic compounds via pseudoHIP-SHS route, *Intermetallics*, 1995, vol 3, pp: 91-98.
- 50 Liu, Y., Huang B., He, Y., and Wang, B., Microstructures of TiAl Based Alloys Prepared by Hot Pressing Elemental Powders, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 1998, vol. 8, no. 3, pp. 397–402.

- 
- 51 Yang SH, Kim WY, Kim MS, Fabrication of unidirectional porous TiAl–Mn intermetallic compounds by reactive sintering using extruded powder mixtures, *Intermetallics*, 2003, vol 11, pp: 849–855.
- 52 Wu Y, Li XW, Zhou SX and Hwang SK, Indirect Extrusion of Tial-Based Intermetallics From Elemental Powders *Metallurgy*, Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium 2007, pp: 104-109.
- 53 Kim JK and Hwang SK, Improvement of EPM TiAl-1.4Mn-2Mo alloy by controlling Mo powder size and heat treatment, *Scripta Mater*, 1998, vol. 39, n° 9, pp. 1205–1210.
- 54 Wu Y, Hwang SK, Microstructural refinement and improvement of mechanical properties and oxidation resistance in EPM TiAl-based intermetallics with yttrium addition, *Acta Mater*, 2002, vol 50, pp: 1479–1493.
- 55 Biamino S et al, Electron beam melting of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy: Microstructure and mechanical properties investigation, *Intermetallics* 19 (2011), pp: 776-781.
- 56 Murr LE, Gaytan SM, Ceylan A, Martinez E, Martinez JL, Hernandez DH, et al. Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting. *Acta Materialia* 2010;58: pp:1887-94.
- 57 AG Merzhanov, *Journal of Materials Processing Technology*, 1996, vol 56, 1-4, pp: 222-241.
- 58 Moore J, Feng HJ, Combustion synthesis of advanced materials part 1: reaction parameters, *Progress in Materials Science*, 1995, vol 39, pp:243-273.
- 59 Gennari S, Tamburini U, Maglia F, Spinolo G, Munir Z. A new approach to the modeling of SHS reactions: Combustion synthesis of transition metal aluminides, *Acta Materialia* 54 (2006) 2343–2351.
- 60 Mishima, A. and Shite, S., Some Properties of TiAl Intermetallic Compound Obtained by SHS, *Nippon Tungsten Review*, Japan, 1991
- 61 Lee, W.C., Hsu K.C., and Chung, S.L., Combustion Synthesis of TiAl Intermetallic Materials, *Int. J. SHS*, 1995, vol. 4, no. 1, pp. 94-97.
- 62 Kajii H, Ibino A, The effects of the third element (Cr, Mo, Mn) on the mechanical properties of the combustion synthesized TiAl with Co/Al sintering additive, *Journal Japan metals* ,2008, vol 72, n 1, pp. 12-20.
- 63 Sanin, V., Yukhvid, V., Sytshev, A., and Andreev, D., Combustion synthesis of cast intermetallic Ti-Al-Nb alloys in a centrifugal machine, *Kovove Mater.*, 2006, vol, 44, no. 1, pp. 49–55.
- 64 YI HC, Petric A and Moore JJ, Effect of heating rate in the combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds, *J Mat Sci*, 1992, vol 27, pp: 6797-6806
- 65 Yin, S., Ye, H., and Lai, H.-Y., Investigation of Dense TiAl Materials Made by SHS, *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, 1992, vol 9, n 1, pp: 335-339.
- 66 Cao J, Wang HK, Qi JL, Lin XC and Feng JC, Combustion synthesis of TiAl intermetallics and their simultaneous joining to carbon/carbon composites, *Scripta Materialia* 65 (2011) 261–264.
- 67 Rosa R, Veronesi P, Michelazzi M, Leonelli C, Boccaccini A, Combination of electrophoretic deposition and microwave-ignited combustion synthesis for the preparation of ceramic coated intermetallic-based materials, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3240–3249.



- 
- 68 Novak P et al, Structure and properties of TieAlSi-X alloys produced by SHS method, *Intermetallics* 39 (2013) 11-19.
- 69 Arakawa Y, Kobashi M, Kanetake N, Foaming behavior of long-scale Al-Ti intermetallic foam by SHS mode combustion reaction, *Intermetallics* 41, (2013), pp: 22-27.
- 70 I. Agote, J.Coletto, M.Gutiérrez, A. Sargsyan, M. Garcia de Cortazar, M. A. Lagos, V. Kvanin, N. Balikhina, S. Vadchenko, I. Borovinskaya, A. Sytshev, L. Pambaguian, "Production of Gamma TiAl based Alloy by Combustion Synthesis + Compaction Route, Characterisation and Application", *Kovove Mater*, 2008, vol 46, pp: 87–95.
- 71 I. Agote, J. Coletto, M. Gutiérrez, A.Sargsyan, M. García de Cortazar, M.A. Lagos, V.L. Kvanin, N.T. Balikhina, S.G. Vadchenko, I.P. Borovinskaya, A.E. Sytshev, and L. Pambaguian "Microstructure and mechanical properties of gamma tial based alloys produced by combustion synthesis+compaction route", *Intermetallics*, 2008, vol 16, pp. 1310-1316.
- 72 Taguchi, K., Ayada, M., Ishihara, K.N., and Shingu, P.H., Near-Net Shape Processing of TiAl Intermetallic Compounds via Pseudo-HIP-SHS Route, *Intermetallics*, 1995, vol. 3, no. 2, pp. 91–98.
- 73 Jokisaari JR, Bhaduri S, Bhaduri SB, Microwave activated combustion synthesis of titanium aluminides, *Mat Sci and Eng*, 2005, vol A394, pp: 385–392.
- 74 Matsugi K, Ishibashi N, Hatayama T and Yanagisawa O, Microstructure of spark sintered titanium-aluminide compacts, *Intermetallics* 1996, vol 4, pp: 457-467.
- 75 Omori M, Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Mat Sci and Eng A287* (2000), pp: 183–188.
- 76 Chen W, Anselmi-Tamburini U, Garay JE, Groza JR, Munir ZA, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity, *Materials Science and Engineering A* 394 (2005), pp: 132–138.
- 77 K Inoue, US patent N° 3241956 (1966)
- 78 K Inoue, US patent N° 3250892 (1966)
- 79 Anselmi-Tamburini U, Garay, Munir ZA, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process III Current effect of reactivity. *Materials Science and Engineering A* 407 (2005), pp: 24-30.
- 80 Chaim R, Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics, *Materials Science and Engineering A* 443 (2007) 25–32.
- 81 Grosdidier T, Goran D, Ji G, Llorca N, On the processing of hetero-nanostructured metals for improved strength/ductility balance by ECAE and SPS techniques, *Journal of Alloys and Compounds* 504S (2010), pp: S456–S459.
- 82 Li S, Imai H, Atsumi H, Kondoh K, Characteristics of high strength extruded BS40CrFeSn alloy prepared by spark plasma sintering and hot pressing, *Journal of Alloys and Compounds* 493 (2010), pp: 128–133
- 83 Jang HS, Kang CW, Kim Y, Hong KT, Kim SJ, Effects of Mn addition on microstructure and mechanical properties of (Al+x at.%Mn)3Ti intermetallic compounds prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Intermetallics* 12 (2004), pp 477–485.

- 
- 84 Machado IF, Girardini L, Lonardelli I, Molinari A, The study of ternary carbides formation during SPS consolidation process in the WC–Co–steel system, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009), pp: 883–891.
- 85 Teber A, Schoenstein F, Têtard F, Abdellaoui M, Jouini N, Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 30 (2012), pp: 64-70.
- 86 Bordeneuve H, Guillemet-Fritsch S, Rousset A, Schuurman S, Poulain V, Structure and electrical properties of single-phase cobalt manganese oxide spinels  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  sintered classically and by spark plasma sintering (SPS), *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009), pp: 396–401.
- 87 Licheri R, Fadda S, Orrù R, Cao G, Buscaglia A, Self-propagating high-temperature synthesis of barium titanate and subsequent densification by spark plasma sintering (SPS), *J of the European Ceramic Society* 27 (2007), pp 2245–2253.
- 88 Holland T, Hulbert D, Anselmi-Tamburini A, Mukherjee A, Functionally graded boron carbide and aluminum composites with tubular geometries using pulsed electric current sintering, *Mat Sci and Eng A* 527 (2010), pp: 4543-4545.
- 89 Li W, Gao L, Fabrication of HAp–ZrO<sub>2</sub> (3Y) nano-composite by SPS, *Biomaterials* 24 (2003) 937–940.
- 90 Tsuchida T, Yamamoto S, MA-SHS and SPS of ZrB<sub>2</sub>–ZrC composites, *Solid State Ionics* 172 (2004), pp: 215–216.
- 91 Liu W, Naka M, In situ joining of dissimilar nanocrystalline materials by spark plasma sintering, *Scripta Materialia* 48 (2003), pp: 1225–1230.
- 92 Matsugi K, Wang Y, Hatayama T, Yanagisawa O, Syakagorhi, Application of electro discharge process in joining aluminium and stainless steel sheets, *J of Mat Proc* 135 (2003), pp: 75-82.
- 93 Orrù R, Licheri R, Locci AM, Cincotti A, Cao G, Consolidation/síntesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Mat Sci and Eng*, 2009, R63, pp: 127-287.
- 94 Veeraraghavan D, Vasudevan VK, Phase transformations in two-phase TiAl/Ti<sub>3</sub>Al alloys during continuous heating and cooling, studied by electrical resistivity measurements, *Materials Science and Engineering A* 92/1 93 (1995), pp:950-956.
- 95 Wu, H., Yue, Y., Wu, W., and Yin, H., Fabrication of TiAl Intermetallic by Spark Plasma Sintering, *Key Eng. Mater.*, 2007, vol. 336–338, pp. 1050–1052.
- 96 Wang YH, Lin JP, He YH, Wang YL, Chen GL, Fabrication and SPS microstructures of Ti-45Al-8.5Nb-(W,B,Y) alloying powders, *Intermetallics*, 2008, vol 16, pp: 215-224
- 97 Yang SH, Kim WY, Kim MS, Fabrication of unidirectional porous TiAl–Mn intermetallic compounds by reactive sintering using extruded powder mixtures, *Intermetallics*, 2003, vol 11, pp: 849–855.
- 98 Sun Z, Hashimoto H, Fabrication of TiAl alloys by MA-PDS process and the mechanical properties, *Intermetallics*, 2003, vol 11, pp: 825–834.
- 99 Calderon HA, Garibay-Febles V, Umemoto M, Yamaguchi M, Mechanical properties of nanocrystalline Ti–Al–X alloys, *Mat Sci and Eng*, 2002, A329–331, pp: 196–205.
- 100 Li X, Hui D, Xuefong R, and Ren Y, Microstructures of mechanically activated Ti-46at. % Al powders and spark plasma sintered ultrafine TiAl alloy, *Rare Metals*, 2007, vol. 26, nº 6, pp. 572-577.

- 
- 101 Mei B, Miyamoto Y, Preparation of Ti-Al intermetallic compounds by spark plasma sintering, Metallurgical and materials transactions A-Physical metallurgy and materials science, 2001, vol: 32, issue: 3A, pp: 843-847.
- 102 Wang YH, Lin JP, Heb YH, Wang YL, Chen GL, Microstructures and mechanical properties of Ti-45Al-8.5Nb-(W,B,Y) alloy by SPS-HIP route, Mat Sci and Eng, 2008, A 489, pp: 55-61.
- 103 Couret A, Molénat G, Galy J, Thomas M, Microstructures and mechanical properties of TiAl alloys consolidated by spark plasma sintering, Intermetallics, 2008, vol 16, pp: 1134-1141.
- 104 Zhang CP, Zhang KF, Tensile behaviors of fine-grained TiAl based alloys synthesized by pulse current auxiliary sintering, Materials Science and Engineering, 2009, A 520, pp: 101-104.
- 105 Jabbar H, Monchoux JP, Houdellier F, Dollé M, Schimansky FP, Pyczak F, Thomas M, Couret A, Microstructure and mechanical properties of high niobium containing TiAl alloys elaborated by spark plasma sintering, Intermetallics 2010, vol 18, issue 12, pp 2312-2321.
- 106 Jabbar H, Coutet A, Durand L, Monchoux JP, Identification of microstructural mechanisms during densification of a TiAl alloy by spark plasma sintering, J Alloys and Comp 509, 2011, pp: 9826-9835.
- 107 Jabbar H, Monchoux JP, Thomas M, Couret A, Microstructures and deformation mechanism of a G4 TiAl alloy produced by spark plasma sintering, Acta Materialia, vol 59 (20), 2011, pp: 7574-7585.
- 108 Xiao S, Tian J, Xu L, Chen Y, Yu H, Han J, Microstructures and mechanical properties of TiAl alloy prepared by spark plasma sintering, Trans Non ferrous Met. Soc. China 19, 2009, 1423-1427
- 109 Sun Z, Wang Q, Hashimoto H, Tada S, Abe T, Synthesis and consolidation of TiAl by MA-PDS process from sponge-Ti and chip-Al, Intermetallics 7, 1999, pp: 163-170.
- 110 Chen YY, Yua HB, Zhang DL, Chai LH, Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of an ultrafine grained TiAl intermetallic alloy, Materials Science and Engineering A 525 (2009), pp: 166-173
- 111 Um TY, Abe T, Sumi S, Fabrication of Intermetallic Compounds by Spark Plasma Sintering, J Materials Synthesis and Processing vol 7, n 5, 1999, pp: 303-308
- 112 Matsugi K, Hatayama T, Yanagisawa O, Impact properties of spark sintered titanium aluminides at elevated temperatures, Intermetallics 7 (1999), pp: 1049-1057.
- 113 Fischer FD, Waitz T, Scheu Ch, Chad L, Dehm G, Antretter A and Clemens H, Study of nanometer-scaled lamellar microstructure in a Ti-45Al-7.5Nb alloy – Experiments and modeling Intermetallics, 2010, vol 18 (4), pp: 509-517.
- 114 Aspinwal DK, Dewes RC, Mantle AL, The Machining of  $\gamma$ -TiAl Intermetallic Alloys, Manufacturing Technology, 54 (1). pp. 99-104.
- 115 Loria EA, Gamma titanium aluminides as prospective structural materials, Intermetallics, 2000, 8, pp 1339-1345.
- 116 Loria E, Review Quo vadis gamma titanium aluminide, Intermetallics, 2001, vol 9, pp: 997-1001.
- 117 Smarsly W, Aero Engine Materials Part 1, International Workshop on Aero Engines, Zhuzhou, Hunan, July, 2007.

- 
- 118 Das G, Bartolotta PA, Kestler H, Clemens H, The development of sheet gamma TiAl technology under the enabling propulsion materials/high speed civil transport (EPM/HSCT) program, Symposium on Gamma Titanium Aluminides 2003 held at the TMS 2004 Annual Meeting San Diego, CA, MAR 02-06, 2004, pp: 33-45.
- 119 Lasalmonie A, Intermetallics: why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines?, Intermetallics, 2006, vol 14, pp: 1123-1129.
- 120 LeHolm, R; Clemens, H; Kestler, H, Powder metallurgy (PM) gamma-based titanium aluminide structures for use in various high temperature aerospace applications, Gamma Titanium Aluminides 1999, 2nd International Symposium on Gamma Titanium Aluminides held in Conjunction with the TMS 1999 Annual Meeting SAN DIEGO, CA, MAR 01-04, pp: 25-33.
- 121 Gebauer, K., Performance, Tolerance and Cost of TiAl Passenger Car Valves, Intermetallics, 2006, vol. 14, no. 4, pp. 355–360.
- 122 Fu, P.X., Kang, X.H., Ma, Y.C., Liu, K., Li, D.Z., and Li, Y.Y., Centrifugal Casting of TiAl Exhaust Valves, Intermetallics, 2008, vol. 16, no. 2, pp. 130–138.
- 123 Vajpai SJ, Ameyama K, A novel powder metallurgy processing approach to prepare fine-grained Ti-rich TiAl-based alloys from pre-alloyed powders, Intermetallics 42 (2013), pp: 146-155.
- 124 Guyon J, Hazotte A, Monchoux JP and Bouzy E, Effect of powder state on spark plasma sintering of TiAl alloys, Intermetallics 34 (2013), pp: 94-100.
- 125 G.E. Fuchs, Structural Intermetallics, eds. Darolina, R. et al., Warrendakke, OH: TMS, 1993, pp.: 195-203.
- 126 Rietveld HM, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J Appl. Cryst. (1969). 2, pp: 65-71.
- 127 Kim Y, Strength and ductility in TiAl alloys, Intermetallics 6, 1998, pp: 623-628.
- 128 Cao R, Lei MX, Chen JH, Zhang J, Effects of loading rate on damage and fracture behavior of TiAl alloys, Mat Sci and Eng A 465 (2007), pp: 183-193.
- 129 Perrin I, Creep of gamma titanium aluminides: engineering observations and requirements for components, Gamma Titanium Aluminides 1999, edited by YW Kim, DM Dimiduk and MH Loretto.
- 130 Es-Souni M, Bartels A, Wagner R, Creep deformation and creep microstructures of a near gamma TiAl alloy, Mat Sci and Eng, A171, 1993, pp:127-141.
- 131 Johnson DR, Masuda Y, Yamanaka T, Inui H and Yamaguchi M, 2000, Metall. Mater. Trans. A, 31A, 2463.
- 132 Simkins RJ, Rourke MP, Bieler T and McQuay PA, Mater. Sci. Eng. A (2007), 463, pp: 208.
- 133 Sherby OD, Orr RL, Dorn JE, 1954, Trans. AIME, 200, pp: 71.
- 134 San Juan J, Mechanical Spectroscopy, Materials Science Forum 366-368, 2001, pp: 32-73.
- 135 Weller M, Haneczok G, Kesler H, Clemens H, Internal friction of TiAl based alloys with different microstructures, Mat Sci and Eng A 370, 2004, pp: 234-239.

- 
- 136 Haneczok G, Weller M, A fractional model of viscoelastic relaxation, *Mat Sci and Eng A* 370, 2004, pp: 209-2012.
- 137 Simas P, San Juan J, Nó ML, High temperature internal friction in a Fe-38Al intermetallic, *Mat Sci and Eng* 521, 2009, pp: 73-76.
- 138 Simas P, San Juan J, Nó ML, High temperature Mechanical Spectrometer for Internal Friction measurements, *Key Eng Mat* 423, 2010, pp: 89-95.
- 139 Simas P, Schmoelzer T, Nó ML, Clemens H, San Juan J, Mechanical Spectroscopy in Advanced TiAlNbMo alloys at high temperature, *Mater Res Soc Symp Proc* 1295, 2011, pp: 139-144.
- 140 Simas P, San Juan J, No ML, High temperature relaxation analysis in a fine grain B2 FeAl intermetallic, *Intermetallics* 18 (2000), pp: 1348-1352.
- 141 Simas P, Castillo-Rodríguez M, Nó ML, De-Bernardi S, Gómez D, Domínguez-Rodríguez A, San Juan J, High temperatura internal friction in fine grain nano-crystalline zirconia, *Solid State Phenomena* 184, 2012, pp: 271-276.
- 142 Mossino P, Some aspects in self propagating high temperature synthesis, *Ceramics International* 30 (2004), pp: 311-332.
- 143 Bertolino et al, Ignition mechanism in combustion synthesis of Ti–Al and Ti–Ni Systems, *Intermetallics* 11 (2003), pp: 41–49.
- 144 Adeli et al, A study on the combustion synthesis of titanium aluminide in the self propagating mode, *J of Alloys and Comp*, 497, 2010, pp: 100-104.
- 145 Lee et al, Effect of heating rate on the combustion synthesis of intermetallics, *Materials Science and Engineering A* 281 (2000), pp: 275–285.
- 146 Fredrick DM, Unuvar C, Shaw BD, Munir ZA, Electric field activated combustion synthesis in the Ti + Al system under terrestrial and reduced gravity conditions, *Combustion and Flame* 160 (2013), pp: 843–852.
- 147 Yue YL, Gong YS, Shen Q and Zhang LM, Combustion synthesis of TiAl intermetallic compound powder, *Key Eng Mater*, 2003, vol 249, pp: 467-470.
- 148 Galanty M et al, Consolidation of metal powders during the extrusion process, *Journal of Materials Processing Technology* 125–126 (2002), pp: 491–496.
- 149 Le GM, Godfrey A, Hansen N, Structure and strength of aluminum with sub-micrometer/micrometer grain size prepared by spark plasma sintering, *Materials and Design* 49 (2013), pp: 360–367.
- 150 Billard S, Fondere JP, Bacroix B, Dirras GF. Macroscopic and microscopic aspects of the deformation and fracture mechanisms of ultrafine-grained aluminum processed by hot isostatic pressing, *Acta Mater* 2006, 54, pp: 411–21.
- 151 Lagos MA, Agote I, Gutiérrez M, Sargsyan A, Pambaguian L, Synthesis of  $\gamma$ -TiAl by Thermal Explosion + Compaction Route: Effect of Process Parameters and PostCombustion Treatment on Product Microstructure, *International Journal of SHS*, 2010, Vol. 19, No. 1, pp. 23–27.
- 152 Xia Y, Luo SD, Wu X, Schaffer GB, Qian M, The sintering densification, microstructure and mechanical properties of gamma Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy with a small addition of copper, *Mat Sci and Eng*, 2012.

- 
- 153 Richerson DW, Modern Ceramic Engineering, Manufacturing Engineering and Mat Processing 8, 1982, pp: 154.
- 154 Kingery WD, Bowen HK, Uhlmann DR, Introduction to ceramics, John Wiley and Sons, New York, 1976, pp: 187.
- 155 Diouf S, Molinari A, Densification mechanisms in spark plasma sintering: Effect of particle size and pressure, Powder Technology 221 (2012), pp: 220–227.
- 156 Naka S, Thomas M, Sanchez C, Khan T, Structural intermetallics 1997, TMS, Warrendale, p: 313.
- 157 Xia Y, Luo SD, Wu X, Schaffer GB, Qian M, The sintering densification, microstructure and mechanical properties of gamma Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy with a small addition of copper, Mat Sci Eng A559. (2013), pp: 293–300.
- 158 Habel U, Yolton CF, Moll JH, Gas atomized titanium aluminide based alloys processing, microstructure and mechanical properties, Gamma Titanium Aluminides 1999, edited by YW Kim, DM Dimiduk and MH Loretto, pp: 301-308.
- 159 Terner M, Biamino S, Ugues D, Sabbadini S, Fino P, Pavese M, Badini C, Phase transitions assessment on TiAl by Thermo Mechanical Analysis, Intermetallics 37 (2013), pp: 7-10.
- 160 Zhang W et al, Deformability and microstructure transformation of PM TiAl alloy prepared by pseudo-HIP technology, Trans Nonferrous Met Soc China, 2010, pp: 547-552.
- 161 Anselmi-Tamburini, Gennari S, Garay JE, Munir ZA, Fundamental investigations on the spark plasma sintering process: Modelling of current and temperature distributions, Mat Sci and Eng A 394 (2005), pp: 139-148.
- 162 Wang Y, Fu Z, Study of temperature field in spark plasma sintering, Materials Science and Engineering B90 (2002), pp: 34–37.
- 163 Wang C, Cheng L, Zhao Z, FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: Modelling and experimental validation, Computational Materials Science 49 (2010), pp: 351–362.
- 164 Tiwari D, Basu B, Biswas K, Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering, Ceramics International 35 (2009), pp: 699–708.
- 165 Lagos MA, Agote I, SPS synthesis and consolidation of TiAl alloys from elemental powders: Microstructure evolution, Intermetallics 36 (2013), pp: 51-56.
- 166 Holland TB, Anselmi-Tamburini U, Mukherjee AK, Electric fields and the future of scalability in Spark Plasma Sintering, Scripta Materialia 2013.
- 167 Lagos MA, and Agote, I, Synthesis and densification of TiAl alloys by Spark Plasma Sintering in Euro PM2011, Barcelona, 2011, 153-158.
- 168 Wang GX and Dahms M, Synthesizing Gamma TiAl alloys by reactive powder processing, JOM, 45 (5), p: 52-56

- 
- 169 Gerling R, Leitgeb R, Schimansky FP, Porosity and argon concentration in gas atomized TiAl powder and hot isostatically pressed compacts, *Mat Sci and Eng A* 252, 1998, oo; 239-247.
- 170 Rastkar AR, Parseh P, Darvishnia N, Microstructural Evolution and hardness of TiAl<sub>3</sub> and TiAl<sub>2</sub> Phases on Ti-45Al-2Nb-2Mn-1B by Plasma Pack Aluminizing, *Applied Surface Sci*, in press (2013).
- 171 Chen Z, Su X, Xiang Z and Nie Z, Microstructure and Phase Transformation of a Niobium-rich TiAl-based Alloy Containing Boron and Carbon, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2012, 28(5), 453–460.
- 172 McQuay PA, Dimiduk DM and Semiatin SL, The decomposition of alpha phase during continuous cooling and isothermal transformation in Gamma Titanium Aluminide, *Scripta Metall Mater*, 25, 1991, pp: 1689-1694.
- 173 Jones SA, Kaufman MJ, Phase equilibria and transformations in intermediate titanium aluminium alloys, *Acta Metall Mater* 41, 1993, pp: 387-98.
- 174 Dey SR, Hazotte A, Bouzy E, Crystallography and phase transformation mechanisms in TiAl-based alloys- A synthesis, *Intermetallics*, 2009, vol 17, pp: 1052-1064.
- 175 Charpentier M, Hazotte A, Daloz D, Lamellar transformation in near- $\gamma$  TiAl alloys—Quantitative analysis of kinetics and microstructure, *Materials Science and Engineering A* 491 (2008) 321–330.
- 176 Wu GQ, Huang Z, Li ZF, Ruan ZJ, TEM observations of grain refinement of laser surface melted  $\gamma$ -TiAl based alloy, *Materials Letters* 57 (2003), pp: 3810–3814.
- 177 Tang J et al, Factors affecting the lamellar spacing in two-phase TiAl alloys with fully lamellar microstructures, *Materials Research Bulletin* 36 (2001), pp: 1737–1742.
- 178 Wu GQ, Huang Z, Li ZF, Ruan ZJ, TEM observations of grain refinement of laser surface melted TiAl based alloy, *Materials Letters* 57 (2003), pp: 3810–3814.
- 179 Hsiung LM, Schwartz AJ, Nieh TG, In situ TEM observations of interface sliding and migration in a refined lamellar TiAl alloy, *Intermetallics* 12 (2004), pp: 727–732.
- 180 Benoit et al, TiC nucleation/growth processes during SHS reactions, *Powder Technology* 157 (2005), pp: 92 – 99
- 181 Kumagai T and Nakamura M, Effects of the aluminium content and microstructure on tensile properties, *Scripta Materialia*, Vol. 34, No. 7, pp. 1147-1154, 1996.
- 182 Zhang WJ et al, Physical properties of TiAl alloys, *Scripta Mater* 45, 2001, pp: 645-651.
- 183 ESA Metallurgy report 2317: G. Korb et al: Seiberdorf / Plansee, (A) 'Characterisation of titanium aluminide intermetallics', ECSS-E-HB-32-20-P5 (December 1996).
- 184 Apple F et al, Gamma Titanium aluminide alloys, Wiley-VCH, 2011, pp: 26
- .

- 
- 185 Liu et al, Tensile properties and fracture toughness of TiAl alloys with controlled microstructures, *Intermetallics* 4, 1996, pp: 429-440.
- 186 He W et al, Microstructure and tensile properties of containerless near-isothermally forged TiAl alloys
- 187 J.H. Moll et al, *Gamma Titanium Aluminides* 1999, TMS, pp: 255-263
- 188 Ding H, Nie Ge, Chen R, Guo J, Fu H, Influence of oxygen on microstructure and mechanical properties of directionally solidified Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy, *Materials and Design* 41 (2012) 108–113.
- 189 Morris MA, Dislocation mobility, ductility and anomalous strengthening of two-phase TiAl alloys: effects of oxygen and composition, *Intermetallics* 4 (1996) 417-426.
- 190 Dimelfi RJ, Grain boundary sliding and its relation to ductility and fracture in fine-grained polycrystalline materials with a particular focus on TiAl, *Materials Science and Engineering A237* (1997) 141-149.
- 191 Imayev VM, Imayev RM, Salishchev GA, On two stages of brittle-to-ductile transition in TiAl intermetallic, *Intermetallics* 8 (2000), pp:1-6.
- 192 Erauzkin E, Irisarri AM, Efecto de la velocidad de deformación y de la temperatura sobre el comportamiento a tracción de una aleación intermetálica de TiAl, *Anales de mecánica de la fractura* vol19, 2002.
- 193 Kim Y, Dimiduk D, Progress in the understanding of gamma titanium aluminides, *JOM* 1991, 43, 8, pp: 40-47.
- 194 Clemens H, Schretter P, Glatz W, Microstructure and properties of TiAl based alloys, *Prakt Metallogr* 33, 1, 1996, pp: 17-35.
- 195 Zhang C, Zhang K, Wang G, Superplasticity of fine graded TiAl based alloy synthesized by pulse current auxiliary sintering, *Materials Letters* 63, 2009, pp: 2153-2156.
- 196 Wang J, Wang Y, An investigation of the origin of the superplasticity of cast TiAl alloys, *International Journal of Plasticity* 22, 2006, pp: 1530-1548.
- 197 Nieh et al, Low temperature superplasticity in a TiAl alloy with a metastable microstructure, *Scripta Mater* vol 37, n6, pp:773-779, 1997.
- 198 Imayev et al, Low temperature superplasticity of titanium aluminides, *Mat Sci and Eng A300* (2001), pp: 263-277.
- 199 Cao R, Lin YZ, Hu D, Chen JH, Fracture behaviour of a TiAl alloy under various loading modes, *Eng Fracture Mechanics* 75 (2008, pp: 4343-4362.
- 200 Proyecto HTICP (High Temperature Intermetallic Complex Parts), Contract 18955/05/NL/CP con ESTEC (Agencia Espacial Europea).
- 201 Zhang WJ, Deevi SC, Analysis of the minimum creep rates of TiAl alloys, *Materials Science and Engineering A362* (2003) 280–291.
- 202 Wang NJ, Schwartz AJ, Nie TG, Clemens D, 1996, *Mater Sci and Eng A*, 206, pp: 63.
- 203 Abdallah Z, Whittaker MT, Bache MR, High temperature creep behaviour in the g titanium aluminide Ti-45Al-2Mn-2Nb, *Intermetallics* 38 (2013), pp: 55-62.



---

204 Yamamoto R et al., Importance of microstructural stability to creep strength of fully lamellar TiAl alloys, *Gamma Titanium Aluminides 1999*, edited by YW Kim, DM Dimiduk and MH Loretto.

205 Maruyama K, Yamamoto R, Nakakuki H and Fujitsuna N, *Mater. Sci. Eng. A*, 1997, pp: 239-240.

206 Zhao L, Chen WR, Beddoes J, Wallace W, The effect of heat treatment on the microstructure and creep behavior of XR near gamma TiAl alloys, *Gamma Titanium Aluminides 1999*, edited by YW Kim, DM Dimiduk and MH Loretto.

207 Morris MA and Lipe T, Creep deformation of duplex and lamellar TiAl Alloys, *Intermetallics* 5 (1997), pp: 329-337.

208 Rudolf T, Skrotzki B, Eggeler G, Microstructural evolution during creep of a duplex near gamma-TiAl-Alloy, *Materials Science and Engineering A* 319–321 (2001), pp: 815–819.

209 Peter D, Viswanathana GB, Wagner MF, Eggeler G, Grain-boundary sliding in a TiAl alloy with fine-grained duplex microstructure during 750 °C creep, *Materials Science and Engineering A* 510–511 (2009), pp: 359–363.